



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de
Materiales e Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

Electrodeposición de nanotubos de carbono en la interfase de materiales compuestos: Estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas

Autor: Sergio Cuadrado Rubio

Tutor: Juan Baselga Llidó

Codirector: Olga Martín Cádiz

Leganés, Septiembre de 2016

Índice general

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Materiales y métodos	5
3.1. Materiales.....	5
3.2. Modificación superficial de nanotubos de carbono	5
3.3. Dispositivo experimental de electrospray.....	7
3.3.1. Introducción a la técnica de electrospray	7
3.3.2. Características y determinación de los parámetros de funcionamiento	9
3.4. Selección del disolvente para el electrospray	12
3.5. Técnicas de dispersión de nanopartículas	12
3.5.1. Ultrasonidos de alta potencia (USAP)	13
3.5.2. Generador de presión (GP)	13
3.5.3. Máquina de dispersión	14
3.5.4. Calandra	15
3.6. Técnicas de caracterización de dispersiones.....	16
3.6.1. Dispersión dinámica de luz (DLS)	16
3.6.2. Microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM)	16
3.6.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis)	17
3.7. Protocolo preparación dispersiones.....	18
3.8. Técnicas de caracterización de materiales compuestos.....	20
3.8.1. Microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM)	20
3.8.2. Ensayo de tracción de uniones adhesivas a solape simple	20
3.8.3. Ensayo de tenacidad a fractura interlaminar	21
3.8.4. Ensayo de conductividad eléctrica en corriente directa (DC)	23
3.9. Preparación de probetas de material compuesto	24
3.10. Nomenclatura probetas de material compuesto	27
4. Resultados y análisis	28
4.1. Caracterización de las dispersiones obtenidas.....	28
4.1.1. Caracterización por DLS: Tamaño de las nanopartículas	29
4.1.2. Caracterización por FESEM: Morfología	37
4.2. Caracterización de los materiales compuestos.....	43
4.2.1. Caracterización por FESEM: Morfología	43
4.2.2. Caracterización mecánica: Ensayo tracción de uniones adhesivas a solape simple.....	46
4.2.3. Caracterización mecánica: Ensayo tenacidad a fractura interlaminar	48

4.2.4. Caracterización eléctrica: Ensayo conductividad eléctrica en corriente directa (DC)	50
5. Conclusiones	53
6. Trabajo futuro	55
7. Presupuesto	57
8. Glosario	61
9. Bibliografía	63

Índice de figuras

Figura 1. Proceso de funcionalización de los CNT	6
Figura 2. EHDA de la disolución (A) y detalle del cono de Taylor (B)	10
Figura 3. Partes del sistema empleado	11
Figura 4. Sistema de USAP (A) y detalle del sonotrodo (B)	13
Figura 5. GP con sistema de tubos de sección variable	14
Figura 6. Máquina de dispersión (A) y detalle de un generador (B)	15
Figura 7. EXACT 120 E Three Roll Mill	15
Figura 8. Espectros de absorción a diferentes concentraciones de SWNT	17
Figura 9. Recta de calibrado, absorbancia frente a concentración de SWNT	18
Figura 10. Preimpregnado y soporte para electrospray de probetas de FESEM	20
Figura 11. Probeta ensayo tracción para uniones adhesivas a solape simple. Probeta tipo Z1	21
Figura 12. Configuración ensayo de tenacidad a fractura interlaminar. Probeta tipo Z2	22
Figura 13. Probetas ensayo conductividad eléctrica en DC, tipo Z1 (A) y Z2 (B)	23
Figura 14. Detalle de la geometría y posición de las chapas en las probetas tipo Z1 (A) y Z2 (B)	26
Figura 15. Espectros DLS de muestras procesadas con USAP	29
Figura 16. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (125 μm)	30
Figura 17. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (125 μm), comparando muestras de dos en dos frente a referencia	32
Figura 18. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (75 μm)	33
Figura 19. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (75 μm), comparando muestras de dos en dos frente a referencia	34
Figura 20. Espectros DLS de muestras procesadas con máquina de dispersión	35
Figura 21. Espectros DLS de muestras procesadas con calandra	36
Figura 22. FESEMs de CNT dispersados mediante USAP	38
Figura 23. FESEMs de CNT dispersados mediante USAP durante 9 min	39
Figura 24. FESEMs de CNT dispersados mediante GP (125 μm)	41
Figura 25. FESEMs de CNT dispersados mediante GP (75 μm)	42
Figura 26. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado	43
Figura 27. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado. Estudio efecto imán	44
Figura 28. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado. Estudio efecto láser	45
Figura 29. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado	46
Figura 30. Diagramas de barras de los valores relativos de	47
Figura 31. Resultados ensayo tenacidad a fractura interlaminar	49
Figura 32. Resultados ensayo conductividad eléctrica en DC para probetas tipo Z2 ..	50
Figura 33. Resultados ensayo conductividad eléctrica en DC para probetas tipo Z1 ..	51
Figura 34. Diagrama de Gantt	58

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de los CNT empleados	5
Tabla 2. Ciclo curado probetas.....	25
Tabla 3. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con USAP.....	30
Tabla 4. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con GP (125 μm)..	31
Tabla 5. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con GP (75 μm)....	33
Tabla 6. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con máquina de dispersión.....	36
Tabla 7. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con calandra.....	37
Tabla 8. Total Costes Proyecto	59
Tabla 9. Desglose Total Costes Proyecto	59

Resumen

Los materiales compuestos avanzados, como los usados en la industria aeroespacial, pretenden emplear nanopartículas como refuerzo. Hasta ahora los trabajos de investigación han considerado los nanomateriales siguiendo un concepto de relleno, con orientación aleatoria y con poco control de la morfología debido a las dificultades encontradas en la dispersión y el alineamiento de las nanoestructuras.

Los nanotubos de carbono (CNT) dada su naturaleza química, láminas de grafeno enrolladas sobre si mismas en una o varias capas, presentan numerosas fuerzas de atracción de Van der Waals entre sus superficies que produce una gran agregación de partículas.

En este proyecto se ha usado un procedimiento novedoso para la deposición de CNT que permite el control de la morfología, alineando los CNT perpendicularmente al sustrato (preimpregnado, material compuesto de matriz epoxi y fibra de carbono unidireccional).

Previamente a la deposición de los CNT es necesario dispersarlos, para ello se aplicarán diversas técnicas de dispersión y se caracterizarán las dispersiones obtenidas, evaluando la morfología y el tamaño de las nanopartículas.

De acuerdo con la literatura, los CNT tienen módulo elástico y conductividad eléctrica máximas a lo largo del eje de los CNT. Por tanto, para conseguir las máximas propiedades mecánicas y eléctricas es necesario el control de la orientación de los CNT. Este factor es considerado el principal limitante para su utilización como refuerzo en los materiales compuestos.

En este caso, partiendo de una disolución de CNT, mediante la técnica de electrospray se pretende la deposición de los CNT perpendicularmente a un preimpregnado, buscando conseguir así el aumento de las propiedades mecánicas y eléctricas.

Abstract

Advanced composites, such as those used in the aerospace industry, try to use nanoparticles as reinforcement. Until now researching works have considered nanomaterial under filler-like concepts, with randomly oriented and poorly controlled morphologies due to difficult issues in the dispersion and alignment of nanostructures.

Carbon nanotubes (CNT) due to their chemical nature, graphene sheets rolled up on themselves in one or more layers, have many attractive forces of Van der Waals between their surfaces that produces a high aggregation of particles.

In this project a novel method has been used for the deposition of CNT that allows controlled-morphology, aligning CNT perpendicularly to the substrate (prepreg, composite with epoxy matrix and unidirectional carbon fiber).

Prior to deposition of CNT is necessary to disperse them, various techniques for this dispersion will be applied and the dispersions obtained are characterized by evaluating the morphology and size of nanoparticles.

According to the literature, CNT have maximum elastic modulus and electrical conductivity along the CNT axis. Therefore, control of CNT orientation is necessary to achieve maximum mechanical and electrical properties. This factor is seen as the primary limiting factor in CNT reinforcement of composites.

In this case, beginning with a CNT solution, perpendicular CNT to the prepreg are yielded using the technique of electrospray, thus seeking to achieve increased mechanical and electrical properties.

1. Introducción

Los materiales compuestos nanoestructurados en los que se combinan fibras avanzadas, polímeros estructurales y nanotubos de carbono (CNT), con propiedades ingenieriles macroscópicas mejoradas y adaptables a un uso específico, están siendo desarrollados por multitud de grupos de investigación para aplicaciones en sectores como el aeroespacial o el energético, entre muchos otros [1].

El desarrollo de estos materiales requiere que se pueda controlar y ajustar las nanoestructuras dentro de un orden de largo alcance, así como comprender las propiedades de sus constituyentes y la interacción entre ellos [2].

En este caso, va a ser desarrollado un material compuesto nanoestructurado por medio de la deposición de CNT sobre preimpregnados (material compuesto de matriz epoxi y fibra de carbono unidireccional). Los CNT van a ser depositados mediante electrospray en la interfase de unión de los preimpregnados con el objetivo de analizar y cuantificar las propiedades mecánicas y eléctricas en dicha interfase.

Considerando que las propiedades mecánicas y eléctricas son máximas en la dirección longitudinal del CNT [3][4], se pretende que los CNT se depositen perpendicularmente alineados sobre la superficie del preimpregnado generando de esta forma propiedades anisótropas en la interfase. Esto evita la dispersión de CNT en la matriz del material compuesto, la orientación aleatoria y la discontinuidad entre los CNT, características inherentes en la mayoría de los trabajos realizados con nanocompuestos poliméricos [5], los cuales se concentran casi exclusivamente en el concepto de relleno. Por tanto, el control de la morfología tras la deposición de los CNT resulta crítico para la interpretación y predicción de las propiedades en materiales nanoestructurados [6].

Los cálculos teóricos y las medidas experimentales realizadas sobre CNT individuales muestran que estos materiales unidimensionales, además de su baja densidad, tienen un módulo de elasticidad entre 0.5 – 1 TPa y una resistencia a la tracción entre 50 – 200 GPa [7], haciendo de estos nanomateriales unos candidatos ideales para reforzar materiales compuestos.

A partir de la literatura existente, se comprueba que actualmente los esfuerzos se concentran en la dispersión de CNT en polímeros para reforzarlos y para generar materiales compuestos conductores [1]. Sin embargo, las bajas propiedades obtenidas unido a las condiciones de procesamiento requeridas dan lugar a nanocompuestos inadecuados para su empleo dentro de materiales compuestos estructurales avanzados.

Conseguir buenas dispersiones y distribuciones es el desafío que limita la fracción en volumen de nanorrefuerzo con orientación aleatoria que puede añadirse al polímero [7].

Como vía alternativa en este proyecto se ha optado por depositar CNT sobre preimpregnados mediante electrospray. De esta manera se combinan los CNT alineados y continuos con materiales compuestos estructurales, pudiendo maximizar de esta forma el refuerzo mecánico y las propiedades de transporte.

2. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es la mejora de las propiedades mecánicas y eléctricas en la interfase de los materiales compuestos. En primer lugar es necesario la preparación y caracterización de dispersiones de CNT en disolución. Posteriormente tras depositar los CNT mediante electrospray sobre un preimpregnado se preparan probetas y se realiza su caracterización mecánica y eléctrica.

Para ello se plantean los siguientes objetivos parciales:

- i. Optimizar el procedimiento de dispersión de los CNT en disolución, definiendo un protocolo que asegure su repetitividad.
- ii. Adaptar la normativa para la caracterización mecánica y eléctrica de las probetas de preimpregnado obtenidas.

3. Materiales y métodos

3.1. *Materiales*

Los nanotubos de carbono (CNT) que se han utilizado son de pared simple (SWNT) y múltiple (MWNT). Los SWNT (sin funcionalizar) han sido suministrados por Shenzhen Nanotech Port (NTP), China. Los MWNT (funcionalizados con grupos carboxílico, COOH) han sido suministrados por Nanocyl, Bélgica. Las especificaciones de los CNT empleados se muestran en la Tabla 1.

Propiedad	SWNT	MWNT
Diámetro medio	< 2 nm	9.5 nm
Longitud media	5 – 15 μm	1.5 μm
Pureza carbono	> 90 %	> 95 %
Carbono amorfo	< 5 %	n/a
Área superficie especial	> 400 m^2/g	< 200 m^2/g
Funcionalización COOH	n/a	< 5 %

Tabla 1. Propiedades de los CNT empleados

Los disolventes empleados para la dispersión de las nanopartículas son Isobutanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$), Isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), Etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y Amoniacó (NH_3), productos de Sigma-Aldrich, USA.

Las nanopartículas dispersadas se proyectan sobre preimpregnados (material compuesto de matriz epoxi y fibra de carbono unidireccional) por cortesía de Hexcel, USA.

3.2. *Modificación superficial de nanotubos de carbono*

Adicionalmente a los SWNT de NTP y a los MWNT de Nanocyl se va a emplear un tercer tipo de nanomaterial. Para ello se va a modificar superficialmente los SWNT de NTP.

Señalar que la modificación superficial de los CNT se ha realizado en la Universidad Carlos III de Madrid en paralelo a las actividades desarrolladas dentro de este proyecto, por lo tanto, al tratarse de actividades no pertenecientes al mismo sólo se van a citar brevemente las características y resultados principales del proceso.

El tratamiento superficial de los CNT tiene como objetivo funcionalizar con grupos COOH los SWNT de NTP. La presencia de los grupos COOH pretende conseguir dispersiones estables de CNT en disolventes orgánicos.

El procedimiento consiste en someter a los CNT durante 15 minutos a un agente oxidante, agua oxigenada (H_2O_2), en presencia de radiación ultravioleta (UV) y aplicando ultrasonidos (US) para favorecer la cinética de la reacción (Figura 1) [8].

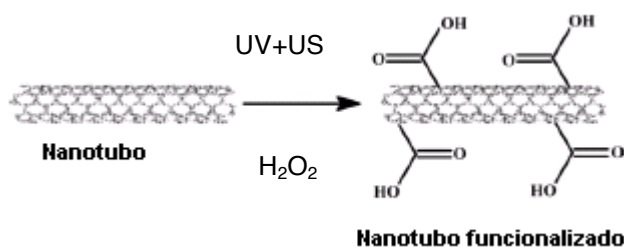


Figura 1. Proceso de funcionalización de los CNT

Posteriormente, los CNT modificados se han caracterizado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica permite realizar el análisis químico de la superficie de una muestra, obteniendo información tanto cualitativa como cuantitativa.

Los resultados obtenidos muestran la presencia de más de un 25% de grupos COOH, confirmándose que el tratamiento superficial al que se han sometido los CNT es un método efectivo para su funcionalización.

3.3. Dispositivo experimental de electrospray

3.3.1. Introducción a la técnica de electrospray

La dispersión de un líquido en gotas muy finas (denominado aerosol si el tamaño es de hasta $100\ \mu\text{m}$) recibe el nombre de atomización o spraying. Existen diversas formas de producir spray para aplicaciones técnicas, bien usando una corriente de líquido o gas (generalmente aire) en rápido movimiento, bien por medios mecánicos (centrífuga o piezoeléctricamente), eléctricos o combinación de ambos, a este último grupo pertenece la atomización electrohidrodinámica (EHDA).

Esta técnica usa la energía eléctrica para vencer la tensión superficial del líquido. En él la aceleración y la ruptura en gotas son inducidas por el campo eléctrico que actúa sobre la superficie de las mismas. En la atomización electrohidrodinámica el campo eléctrico es, en sí mismo, la causa de la desintegración del líquido en partículas, no limitándose únicamente a cargarlas eléctricamente, a diferencia de la atomización electrostática. Resumiendo, la atomización electrohidrodinámica consiste en la generación de un aerosol por fuerzas principalmente eléctricas (electro) a partir de un líquido (hidro) que está en movimiento (dinámica) [9].

Cuando un líquido es forzado a fluir a través de un tubo capilar metálico que está sometido a un campo eléctrico experimentará tres tipos de fuerzas:

- i. Fuerzas de presión, que empuja al líquido a salir del capilar.
- ii. Fuerzas de tensión superficial líquido-capilar y líquido-ambiente.
- iii. Fuerzas de atracción eléctrica, generadas por la diferencia de potencial al que está sometido el capilar.

El modo en el que el spray es proyectado depende fundamentalmente del potencial eléctrico aplicado, del diámetro de la boquilla y del caudal de líquido, así como también de la conductividad eléctrica y de la tensión superficial del fluido. Estos modos se dividen en dos categorías generales: aquellos que exhiben un flujo continuo de líquido a través del menisco y aquellos que no lo hacen, conocidos éstos como modos pulsantes [10].

Para la inserción de nanotubos en posición normal a una matriz polimérica interesa trabajar en modo continuo. Los modos continuos incluyen el de chorro simple, cono-chorro, multichorro y el chorro ramificado.

Un spray de un líquido precursor generado electrohidrodinámicamente es la base de las técnicas de deposición por electrospray. Los modos chorro simple y cono-chorro son los que, a priori, mejor se ajustan a la inserción de nanotubos normales al sustrato. En este proyecto se va a emplear el modo cono-chorro.

En el modo cono-chorro el menisco toma el aspecto de un cono desde cuyo vértice se prolonga un chorro que rompe en muy pequeñas gotas cargadas eléctricamente.

La experiencia muestra que un menisco cónico estable puede formarse para un determinado rango de presión hidrostática y potencial aplicado. En cualquier caso, el cono se origina cuando la fuerza de tensión superficial del líquido precursor se equilibra con las fuerzas eléctrica e hidrodinámica en cualquier punto del cono de líquido [11].

La creación de un chorro permanente requiere que el líquido no sea un conductor perfecto, permitiendo una penetración de las líneas de campo eléctrico en el mismo. Únicamente esta penetración permitirá la aparición de una componente de la fuerza eléctrica tangente a la superficie del líquido que actúa sobre las cargas eléctricas, creando una fuerza impulsora responsable de la aceleración del líquido, formándose el chorro. Una alta conductividad no permite la creación de esta fuerza eléctrica tangencial [10][12].

El modo cono-chorro puede ser obtenido con líquidos de conductividad muy diversa:

- i. Para líquidos con relativa alta conductividad, la zona de formación del chorro está limitada al vértice del menisco. La superficie es prácticamente equipotencial y un equilibrio estático de fuerzas se establece en cada punto. El cono puede presentar entonces una generatriz recta o curvada.
- ii. Con conductividades decrecientes la zona de aceleración se extiende cada vez más hacia la base del cono, comenzando en el límite de la salida del capilar. En tal caso se suele usar la expresión de chorro convergente, siendo el perfil del líquido a la salida de la boquilla de una forma cónica más o menos abierta.

La aplicación de un láser de diodos en la zona de rotura del chorro permitirá la eliminación completa del fluido portante dejando los nanotubos en trayectoria libre hacia el sustrato. Por otra parte, la utilización de un aro de la misma polaridad del inyector disminuirá la dispersión aumentando la frecuencia de incidencia normal.

La disminución local de viscosidad, producida por un calentamiento instantáneo por la acción del láser sobre la superficie del sustrato, y el rango de velocidades disponibles de partícula, obtenido por aplicación de voltajes de entre 4-12 KV, hacen factible la penetración del nanotubo en la matriz polimérica.

3.3.2. Características y determinación de los parámetros de funcionamiento

En primer lugar es necesario señalar que tanto el diseño del sistema de electrospray como la determinación de los parámetros de funcionamiento se han realizado en la Universidad de Málaga en paralelo a las actividades desarrolladas dentro de este proyecto, por lo tanto, al tratarse de actividades no pertenecientes al mismo sólo se van a citar brevemente las características y resultados principales.

El sistema de electrospray basa su funcionamiento en la atomización electrohidrodinámica (EHDA), en ésta se emplea la energía eléctrica para vencer la tensión superficial del líquido. La aceleración del líquido así como la ruptura de éste en gotas son inducidas por el campo eléctrico que actúa sobre su superficie. La EHDA se realiza en modo cono-chorro, llamado también cono de Taylor (Figura 2).

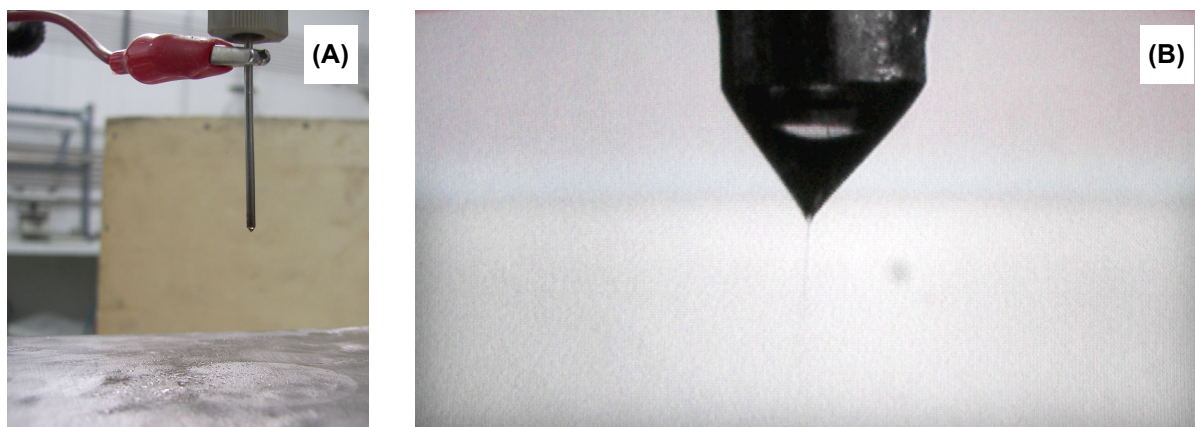


Figura 2. EHDA de la disolución (A) y detalle del cono de Taylor (B)

Las variables que afectan al proceso de electrospray son el potencial eléctrico, el diámetro del capilar, el caudal, la tensión superficial y la conductividad eléctrica del líquido.

El sistema de electrospray (Figura 3) empleado comparte las principales características con el diseño convencional de un EHDA, pero se le han introducido dos novedades:

- i. En primer lugar, se ha incorporado un sistema para facilitar la evaporación del fluido vehicular, evitando que el disolvente alcance el sustrato y plastifique; este sistema es un láser de diodos ROFIN DLx30 HP, de 300 W a 940 nm.
- ii. En segundo lugar, se ha incorporado un sistema electromagnético¹ de “guiado y aceleración” de los CNT. El objetivo es aumentar la energía cinética de los CNT en su proyección sobre el preimpregnado y permitir cierto control sobre el ángulo de proyección de los CNT sobre el sustrato. Este sistema se va a emplear con los SWNT de NTP porque a partir de anteriores trabajos realizados en la Universidad Carlos III de Madrid, al caracterizarlos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), se ha encontrado restos metálicos de catalizador con comportamiento magnético.

¹ En un principio se ha empleado una bobina de inducción pero ésta alcanza una temperatura de entorno 80 °C, provocando la inestabilidad del cono-chorro por efectos de disipación del calor. En su lugar, se ha utilizado imanes permanentes de neodimio, con intensidades de campo magnético de 80 y 230 mT.

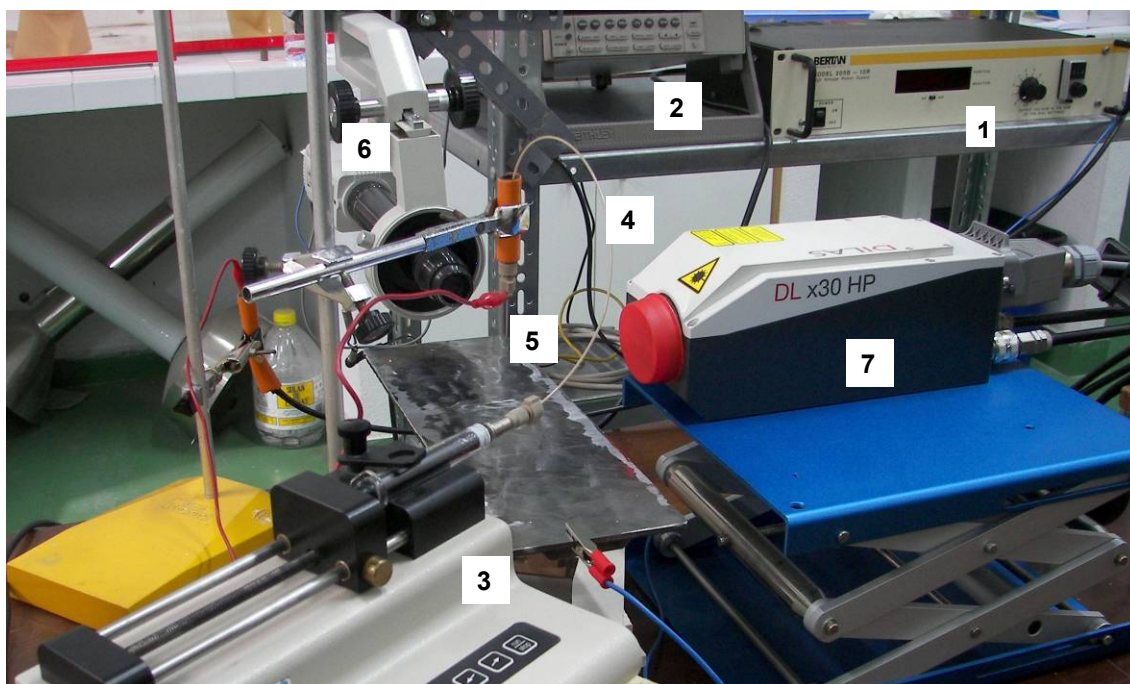


Figura 3. Partes del sistema empleado

[1] Fuente de alta tensión, [2] Picoamperímetro, [3] Bomba perfusora, [4] Tubería flexible PEEK, [5] Capilar de acero inoxidable, [6] Sistema de adquisición de imágenes, [7] Cabezal láser

Para determinar los parámetros de funcionamiento del sistema de electro-spray se procede fijando el caudal y la distancia desde la punta del capilar al sustrato. A continuación se varía la diferencia de potencial aplicada hasta conseguir un potencial con un modo cono-chorro estable.

Una vez que se han definido los parámetros para conseguir una proyección estable se procede a seleccionar el disolvente a emplear con el electro-spray.

3.4. *Selección del disolvente para el electrospray*

La pulverización de nanotubos mediante electrospray requiere que éstos se encuentren dispersos en un disolvente. Pero el sustrato, un preimpregnado de fibra de carbono, es incompatible con la presencia de disolventes. Por tanto, el disolvente a utilizar debe cumplir los siguientes requisitos:

- i. Bajo punto de ebullición para favorecer la evaporación del disolvente antes de alcanzar la superficie del sustrato.
- ii. Buena solubilidad de los CNT en el disolvente, permaneciendo disueltos de forma estable.
- iii. Estabilidad hidrodinámica de las disoluciones.
- iv. Buen acople con el láser para obtener un rápido salto térmico.

Aplicando estos requisitos los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en la Universidad de Málaga confirman un rango de estabilidad cono-chorro aceptable para los siguientes disolventes:

- i. Isobutanol
- ii. Isopropanol + 10% Etilenglicol

Por tanto, estos disolventes van a ser el fluido vehicular que se va a utilizar en el sistema de electrospray.

3.5. *Técnicas de dispersión de nanopartículas*

Previamente a la deposición por electrospray de los CNT sobre un preimpregnado es necesario partir de disoluciones con los CNT dispersados de forma estable.

Para determinar la técnica de dispersión más adecuada se va a ensayar con una disolución modelo de isopropanol + 10% etilenglicol y una concentración de SWNT sin funcionalizar de 11 mg/l. Además, para favorecer la estabilidad de las dispersiones se añade un 0.1% de amoníaco hasta alcanzar un pH básico de 9.

3.5.1. *Ultrasonidos de alta potencia (USAP)*

Este método se basa en la cavitación por US para producir elevadas tensiones de cortadura que favorecen la dispersión de los CNT.

Se ha utilizado un generador de USAP (VC 750, Sonics, USA) con una potencia de 750 W y una frecuencia de 20 kHz (Figura 4), empleando un sonotrodo macizo de Ti.

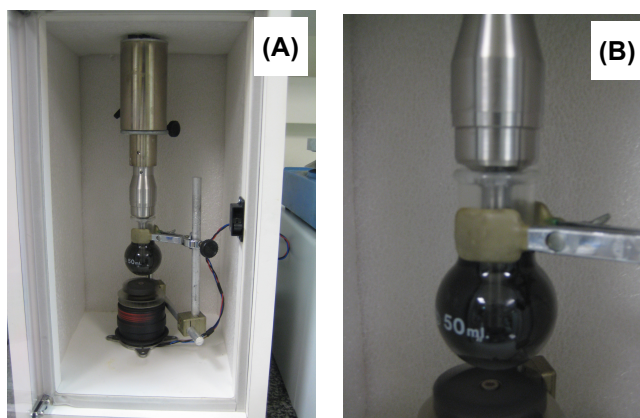


Figura 4. Sistema de USAP (A) y detalle del sonotrodo (B)

El proceso se realiza a máxima amplitud durante tiempos de 3, 6 y 9 minutos.

3.5.2. *Generador de presión (GP)*

El GP (Figura 5) consiste en una extrusora (Pressure Generator, High Pressure Equipment Co., USA) que mediante un sistema cilindro-pistón fuerza a la disolución con CNT, debido al incremento de presión producido al comprimir el cilindro, a fluir a través de un conjunto de tubos (Upchurch Scientific, USA) de sección reducida. Esta reducción de sección se realiza en varias etapas progresivas para evitar pérdidas de carga. Se va a trabajar con el GP utilizando dos configuraciones. En la primera configuración, se comienza con tubos de diámetro interno de 1/4", y se va reduciendo a 1/8", 1/16", 1/32" hasta finalmente llegar a las 125 μm de diámetro interno. Posteriormente, para la segunda configuración a partir del sistema descrito anteriormente se añade una nueva etapa de 75 μm de diámetro interno.



Figura 5. GP con sistema de tubos de sección variable

Este método se basa en las altas presiones generadas al ir disminuyendo de sección los tubos, lo cual da lugar a elevadas tensiones de cortadura que favorecen la dispersión de los agregados de CNT.

El proceso se realiza haciendo pasar la disolución a dispersar por el sistema de tubos para cada una de las configuraciones definidas durante sucesivos ciclos, recogiendo muestras a los 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ciclos.

3.5.3. Máquina de dispersión

Este método se basa en un conjunto de sistemas rotor-estator, denominados generadores, en el que haciendo girar al rotor a elevadas revoluciones se producen altas tensiones de cortadura al hacer pasar la disolución a través de los entrehierros del generador.

Se ha utilizado una máquina de dispersión mecánica (Módulo Dispax-Reactor de Magic Lab, IKA, Alemania) con una configuración de tres etapas que tiene instalados tres generadores seguidos (Figura 6). La disolución a dispersar circula de forma continua a través de un circuito cerrado.

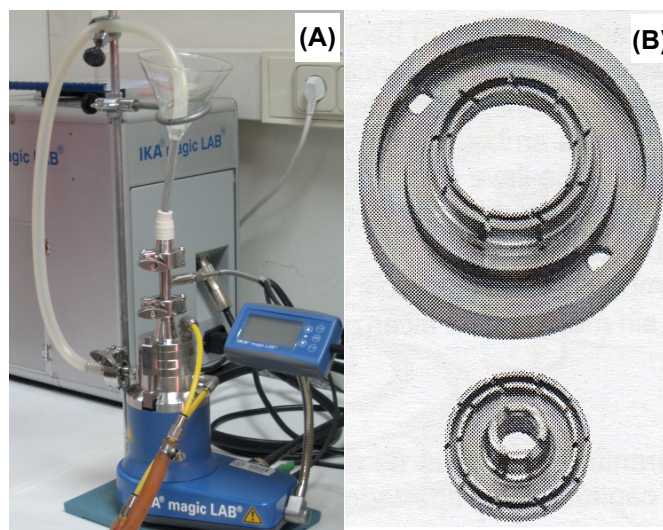


Figura 6. Máquina de dispersión (A) y detalle de un generador (B)

El proceso se realiza fijando las revoluciones del equipo a 10000 y 20000 rpm, recogiendo muestras a los 5, 10, 15 y 20 minutos.

3.5.4. Calandra

La calandra (EXACT 120 E Three Roll Mill, EXAKT, Alemania) consiste en tres rodillos (Figura 7) a los que se les puede variar la distancia entre estos hasta alcanzar valores entre 5 y 16 μm .



Figura 7. EXACT 120 E Three Roll Mill

El proceso² se realiza con una distancia entre rodillos mínima, recogiendo muestras para tiempos de 1, 3, 5 y 10 minutos de procesado.

3.6. *Técnicas de caracterización de dispersiones*

Para verificar los resultados obtenidos al dispersar la disolución modelo mediante las diferentes técnicas introducidas anteriormente se va a proceder a su caracterización.

3.6.1. *Dispersión dinámica de luz (DLS)*

Esta técnica se ha utilizado para determinar el tamaño de los CNT y su distribución. Indicar que los valores obtenidos no es posible tomarlos como reales porque se calculan mediante la ecuación de Stokes-Einstein, en base a la cual las partículas dispersadas se consideran que tienen forma esférica. A pesar de ello, los resultados obtenidos se van a utilizar para evaluar la tendencia en la variación de tamaño de partícula que se obtiene al aplicar cada una de las técnicas de dispersión.

Se ha empleado un equipo Zetasizer ZEN3600, Malvern Instruments, UK. Las medidas se han realizado por triplicado³ a una temperatura de 25°C.

3.6.2. *Microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM)*

Esta técnica se ha empleado para evaluar el tamaño de partícula y el grado de dispersión obtenido. Las imágenes se han tomado con un equipo Nova NanoSEM 230, FEI, USA.

² En lugar de la disolución modelo se ha tenido que trabajar con una disolución de etilenglicol exclusivamente debido a que la viscosidad de la disolución modelo no es suficiente para permitir el mojado y adhesión de ésta a los rodillos.

³ Aunque las medidas se han realizado por triplicado, tras analizar los resultados obtenidos se ha decidido tomar como válidos los valores de la segunda medida. De esta forma, se tienen en cuenta posibles efectos de estabilización y precipitación de las nanopartículas durante el análisis.

Para la preparación de las muestras se ha procedido a depositar unas gotas de la disolución trabajo sobre un portamuestras de aluminio. Para eliminar el disolvente se introducen las muestras en una estufa a una temperatura de 150°C y vacío durante 20 minutos.

3.6.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/Vis)

Para la preparación de las dispersiones se va a partir de una disolución con una concentración de CNT de 11 mg/l, pero teniendo en cuenta que durante el procesado puede variar dicha concentración se va a utilizar la técnica de espectroscopía UV/Vis para determinar la concentración de CNT en las disoluciones tras su dispersión.

En base a la ley de Beer-Lambert que establece la proporcionalidad entre absorbancia y concentración se va a proceder a realizar una recta de calibrado para posteriormente poder determinar la concentración de CNT en las disoluciones tras cada proceso de dispersión.

Considerando como hipótesis que los CNT son similares a láminas enrolladas de grafeno, se va a suponer que poseen un comportamiento foto-físico semejante al del benceno.

Para la determinación de la recta de calibrado se parte de la disolución madre, con una concentración de SWNT sin funcionalizar de 11 mg/l. Posteriormente, se preparan a partir de ésta varias disoluciones hija de concentración conocida determinándose sus espectros de absorción mediante espectroscopía UV/Vis (Figura 8).

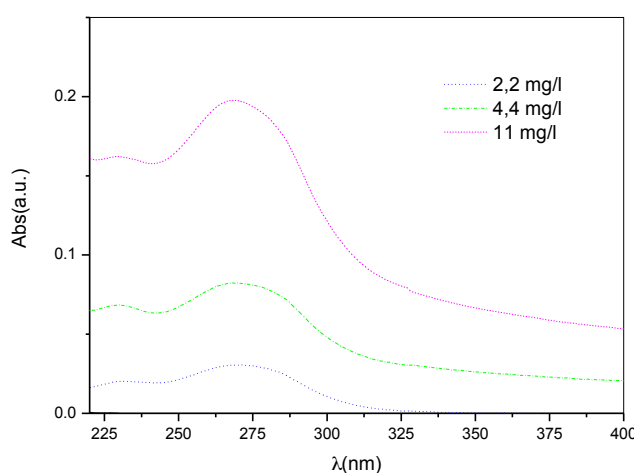


Figura 8. Espectros de absorción a diferentes concentraciones de SWNT

Se comprueba que el máximo de absorción se obtiene a los 267 nm, similar al valor teórico del benceno, verificándose con esto la hipótesis de partida. A partir de estos datos se construye la recta de calibrado (Figura 9), por tanto, ahora es posible determinar la concentración de una disolución de CNT midiendo su absorbancia a 267 nm.

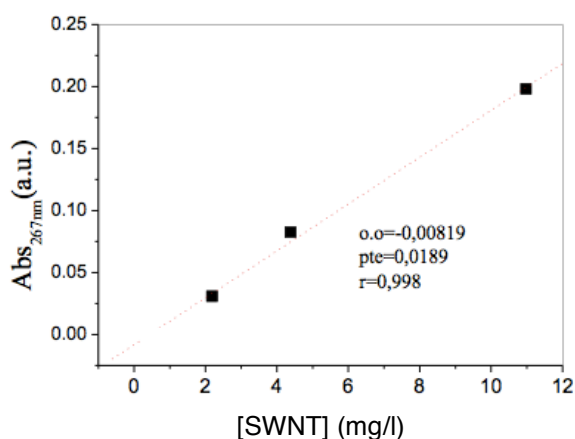


Figura 9. Recta de calibrado, absorbancia frente a concentración de SWNT

Para realizar estas medidas se ha utilizado un equipo Lambda 14 P Spectrometer, PerkinElmer, USA.

3.7. Protocolo preparación dispersiones

Con el objetivo de asegurar la repetitividad de los resultados experimentales se ha desarrollado un protocolo para la preparación de las dispersiones. Los pasos de éste se describen a continuación:

- i. Previamente a la preparación de la disolución, los disolventes que se van a emplear se van a filtrar mediante un filtro de membrana polimérica con un tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$. El objetivo de este paso es evitar la presencia de contaminantes en la disolución final.
- ii. Antes de añadir los CNT a la disolución se van a moler en un mortero de ágata hasta obtener como resultado un polvo fino. Se ha comprobado experimentalmente que la molienda de los CNT mejora la solubilidad de estos en el disolvente y reduce significativamente la presencia de precipitados.

- iii. En un matraz aforado se depositan los CNT y a continuación se introduce el disolvente. Además, para favorecer la estabilidad de las dispersiones se añade un 0.1% de amoníaco hasta alcanzar un pH básico de 9. Se tapa el matraz y se agita manualmente mediante movimientos ascendentes y descendentes.
- iv. Seguidamente se introduce el matraz en un baño de US a temperatura de 25°C durante 10 minutos.
- v. A continuación se procede a dispersar los CNT mediante la técnica de dispersión que corresponda. Al finalizar el proceso de dispersión se comprueba el pH de la disolución, añadiendo más amoníaco si fuera necesario hasta volver a tener un pH de 9.
- vi. Posteriormente se toma una muestra de la dispersión en un tubo de ensayo y se centrifuga durante 10 minutos para favorecer la precipitación de los agregados de mayor tamaño.
- vii. Para finalizar se procede a caracterizar la dispersión⁴, para ello se toma una muestra a partir de la disolución sobrenadante del tubo de ensayo. Ésta se caracterizará mediante espectroscopía UV/Vis, DLS y se preparará una muestra para FESEM siguiendo las instrucciones indicadas anteriormente (ver apartado 3.6.2.).

⁴ Más adelante (ver apartado 4.1) se va a mostrar y analizar en detalle los resultados obtenidos al caracterizar las muestras resultantes al dispersar los CNT mediante cada una de las técnicas propuestas. Con estos resultados de la caracterización de las dispersiones se va a determinar cual es la técnica que permite obtener mejores dispersiones y, por tanto, cual es la técnica que se va a emplear para dispersar los CNT de la disolución antes de depositarlos por electrospray sobre los preimpregnados.

3.8. Técnicas de caracterización de materiales compuestos

3.8.1. Microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM)

Esta técnica se ha empleado para evaluar el tamaño de partícula y el grado de dispersión y morfología obtenidos tras la pulverización mediante electrospray de los CNT sobre los preimpregnados. Las imágenes se han tomado con un equipo Nova NanoSEM 230, FEI, USA.

Para la preparación de las probetas para FESEM, la proyección se realiza situando el preimpregnado sobre un soporte de aluminio (Figura 10) previamente tratado con agente desmoldeante (Frekote, Henkel, Alemania). Posteriormente a la proyección se realiza el curado de la probeta⁵.

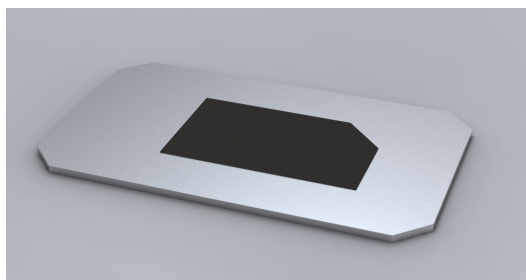


Figura 10. Preimpregnado y soporte para electrospray de probetas de FESEM

3.8.2. Ensayo de tracción de uniones adhesivas a solape simple

Esta técnica se ha utilizado para determinar la resistencia a la cizalladura de uniones adhesivas a solape simple a través de un ensayo de tracción.

⁵ Se ha comprobado experimentalmente que al caracterizar mediante FESEM una probeta sin haber sido curada previamente, la energía proveniente del haz de electrones modifica la superficie de la muestra, no pudiéndose obtener imágenes estables.

Se ha seguido el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 1465 para definir la geometría de las probetas y los parámetros del ensayo⁶. Las probetas⁷ están constituidas por dos elementos de material compuesto con unas dimensiones de 100 mm x 25 mm cada uno. Estos se han unido mediante adhesión, siendo el área de solape de 12.5 x 25 mm² (Figura 11).

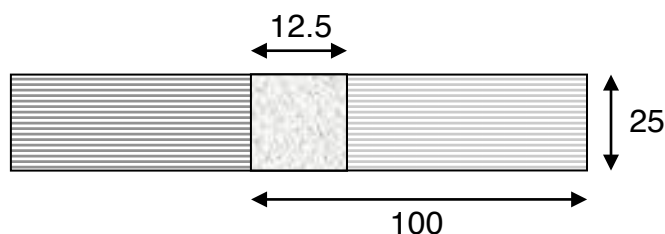


Figura 11. Probeta ensayo tracción para uniones adhesivas a solape simple. Probeta tipo Z1

Se ha empleado un equipo universal de ensayos de tracción con una célula de carga de 10 kN. El equipo controla y registra la carga y el desplazamiento. Para cada muestra se han ensayado cuatro probetas, las medidas se han realizado a una temperatura de 25°C.

3.8.3. Ensayo de tenacidad a fractura interlaminar

Esta técnica se ha utilizado para determinar la tenacidad a fractura interlaminar (G_{IC}) en una unión adhesiva de un material compuesto.

G_{IC} es la energía necesaria para propagar una fisura a través de la unión adhesiva una unidad de superficie. La configuración del ensayo es de doble viga en voladizo (DCB) y la carga se aplica en modo I, es decir, perpendicularmente a la dirección de propagación de la fisura (Figura 12).

⁶ La norma UNE-EN 1465 establece un mínimo de 6 probetas a ensayar, pero debido a las limitaciones en la capacidad productiva del sistema de electrospray se ha tenido que reducir a 4 unidades el número de probetas a ensayar.

⁷ Durante el desarrollo del proyecto se ha decidido denominar a este tipo de probetas como Z1. Posteriormente, en el apartado 3.10 se describen los detalles de esta nomenclatura.

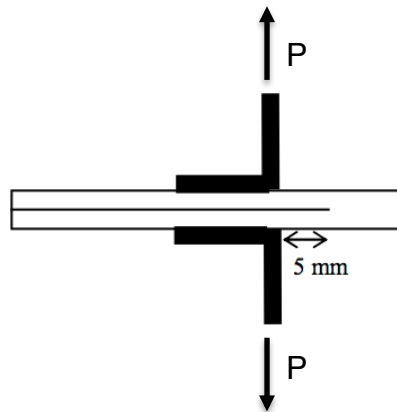


Figura 12. Configuración ensayo de tenacidad a fractura interlaminar. Probeta tipo Z2

El procedimiento seguido durante el ensayo se basa en el descrito en la norma ASTM D 5528-01 para definir la geometría de las probetas y los parámetros del ensayo⁸. Las probetas⁹ están constituidas por dos elementos de material compuesto con unas dimensiones de 100 mm x 25 mm cada uno. Estos se han unido mediante adhesión, siendo el área de solape de 12.5 x 25 mm². La distancia desde el punto de aplicación de la carga hasta el inicio de la fisura es de 5 mm.

Se ha empleado un equipo de ensayos mecánicos AG-1kNX, Shimadzu, Japón. Se ha utilizado una célula de carga de 1 kN y se ha realizado el ensayo a una velocidad de 1 mm/min. Para cada muestra se han ensayado cinco probetas, las medidas se han realizado a una temperatura de 25°C.

El equipo controla y registra la carga y el desplazamiento. Posteriormente, G_{IC} se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2ba}$$

donde P es la carga, δ es el desplazamiento, b es el ancho de la probeta y a es la longitud de la delaminación.

⁸ La norma ASTM D5528-01 define la distancia desde el punto de aplicación de la carga hasta el inicio de la fisura a partir del espesor de la probeta en la zona de la unión adhesiva. A pesar de que las probetas en este proyecto tienen un espesor que se encuentra fuera de norma, 0.61 mm, se va a continuar empleando esta norma para definir los parámetros del ensayo. Esto es posible porque a partir de los resultados de los ensayos no se busca obtener un valor absoluto sino poder comparar entre las muestras en función del tratamiento aplicado.

⁹ Durante el desarrollo del proyecto se ha decidido denominar a este tipo de probetas como Z2. Posteriormente, en el apartado 3.10 se describen los detalles de esta nomenclatura.

3.8.4. Ensayo de conductividad eléctrica en corriente directa (DC)

Esta técnica se ha utilizado para determinar la conductividad eléctrica volumétrica (γ_v) en DC a través de una unión adhesiva en un material compuesto.

Se ha seguido el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4496-04 para definir la geometría de los electrodos y los parámetros del ensayo. Previamente a la realización de los ensayos mecánicos se han utilizado esas mismas probetas (ver apartados 3.8.2 y 3.8.3) para realizar los ensayos eléctricos (Figura 13). Señalar que la colocación de los electrodos y la realización de las medidas eléctricas no modifica el comportamiento mecánico de las probetas.

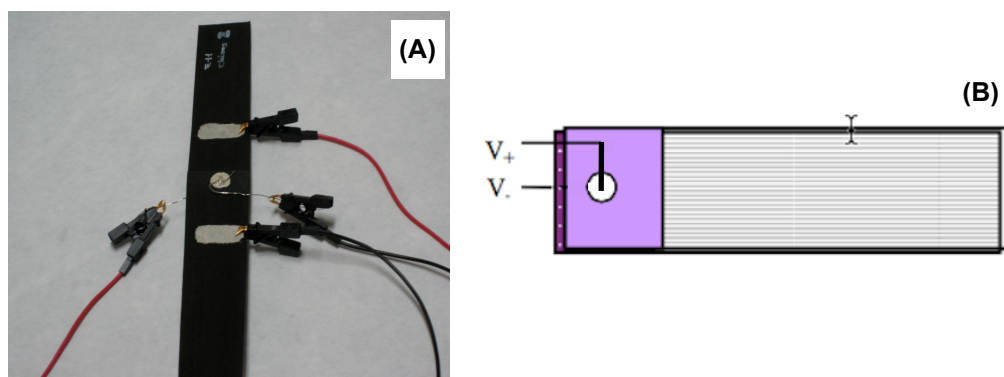


Figura 13. Probetas ensayo conductividad eléctrica en DC, tipo Z1 (A) y Z2 (B)

Se ha empleado un multímetro modelo 2410, Keithley Instruments, USA. El procedimiento de medida consiste en aplicar una corriente a la muestra y medir la caída de tensión que tiene lugar entre los electrodos. Para ello se realiza un barrido de corriente entre ± 10 mA, a una temperatura de 25°C, obteniéndose una curva I-V cuya pendiente es la conductancia volumétrica. Posteriormente, γ_v se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$\gamma_v = \frac{t}{A} G_v$$

donde t es la distancia entre electrodos de tensión, coincidiendo con el espesor de la probeta, A es el área de los electrodos, y G_v es la conductancia volumétrica.

El equipo dispone de terminales de medida y generación independientes, por lo que en todas las probetas las medidas se han realizado mediante una configuración de cuatro hilos. De esta forma se evitan errores de medida introducidos por la resistencia de los cables. Estos errores son especialmente significativos al medir muestras conductoras que presentan bajos valores de resistencia en comparación con la resistencia de los cables.

La probeta tipo Z1, debido a su geometría, se ha medido con una configuración de cuatro puntas, es decir, se disponen cuatro electrodos para las medidas (Figura 13a). Dos electrodos exteriores por los que se introduce corriente y dos electrodos interiores por los que se mide la caída de tensión. Esta configuración permite evitar efectos transitorios en el flujo de la corriente a través de la probeta cuando se procede a medir la caída de tensión.

La probeta tipo Z2, por limitaciones en su tamaño, se ha medido con una configuración de dos puntas, es decir, se disponen dos electrodos para las medidas (Figura 13b). Los electrodos por los que se introduce la corriente coinciden con los electrodos por los que se mide la caída de tensión. En este caso se han empleado sondas tipo Kelvin para realizar las medidas.

3.9. Preparación de probetas de material compuesto

En el apartado 4.1 se van a exponer y analizar los resultados que justifican el empleo de USAP como la técnica de dispersión. Esta técnica se va a aplicar a las disoluciones de CNT durante 9 minutos a temperatura de 25°C.

Las disoluciones que se van a depositar sobre los preimpregnados mediante electro spray en la Universidad de Málaga son las siguientes:

- i. D1: Isopropanol + 10% etilenglicol + MWNT [11 mg/l] + 0.1% NH_3
- ii. D2: Isobutanol + SWNT sin funcionalizar [11 mg/l] + 0.1% NH_3
- iii. D3: Isobutanol + SWNT funcionalizados [33 mg/l] + 0.1% NH_3

Para denominar las tres disoluciones con las que se va a trabajar se ha empleado la nomenclatura D1, D2 y D3, tal y como puede comprobarse en la lista anterior.

El sustrato sobre el que se depositan los CNT mediante electrospray es un preimpregnado, material compuesto de matriz epoxi y fibra de carbono unidireccional. Cada preimpregnado tiene unas dimensiones de 100 mm x 25 mm. La proyección mediante electrospray se realiza con la ayuda de una máscara para seleccionar y delimitar la superficie tratada, ésta tiene un área de 12.5 x 25 mm².

La deposición de los CNT en cada probeta se puede realizar sobre la superficie de un sólo preimpregnado de los dos que constituyen la probeta, o se pueden depositar sobre la superficie de cada uno de los preimpregnados.

Tras la deposición de los CNT se preparan las probetas según la configuración Z1 o Z2 (véase apartados 3.8.2 y 3.8.3) y se realiza el curado de éstas, siguiendo el ciclo establecido por el fabricante (ver Tabla 2). Adicionalmente, durante el curado de las probetas se ha colocado un peso de 1 kg sobre la zona de unión con el objetivo de conseguir una presión homogénea. Antes de realizar el curado de la probeta tipo Z2 es necesario colocar un film antiadherente de teflón para delimitar las superficies que no deben unirse.

Pasos	Etapas	Temperatura / Tiempo
1	Calentamiento	+2°C/min hasta 110°C
2	Mantenimiento	110°C durante 60 min
3	Calentamiento	+2°C/min hasta 180°C
4	Mantenimiento	180°C durante 120 min
5	Enfriamiento	-3°C/min hasta T _{ambiente}

Tabla 2. Ciclo curado probetas

Tal y como se indica en el apartado 3.8.4, antes de realizar los ensayos mecánicos se procederá a realizar los ensayos eléctricos. Para ello es necesario instalar sobre las probetas electrodos mediante el uso de pintura y adhesivo cargado con partículas de plata (ver Figura 13).

Una vez finalizados los ensayos eléctricos se procede a realizar los ensayos mecánicos, para lo cual es necesario instalar previamente en ambos tipos de probetas unas chapas metálicas que permitan la correcta fijación de las mordazas del equipo de ensayos mecánicos.

Para la preparación e instalación de las chapas metálicas se han seguido los siguientes pasos:

- i. Se cortan chapas de aluminio de 25 x 25 x 1 para la probeta tipo Z1 y de 25 x 55 x 1 para la probeta tipo Z2.

- ii. Las chapas para las probetas tipo Z2 se mecanizan plegándolas en ángulo recto.
- iii. Se desbasta con lija de grano gordo la superficie que estará en contacto con la probeta de material compuesto.
- iv. Se limpia la superficie de la chapa con MEK.
- v. Se sumerge durante 1 min en NaOH [100 g/l] a 60°C.
- vi. Se lava con agua.
- vii. Se sumerge durante 15 min en mezcla crómica, [330 ml/l] de H_2SO_4 y [50 g/l] de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a 60°C.
- viii. Se lava con agua destilada.
- ix. Se deja secar sobre papel de filtro.
- x. En la probeta tipo Z1 las chapas se instalan en los extremos de la probeta, mientras que en la probeta tipo Z2 las chapas se instalan a 5 mm de la zona de adhesión (ver Figura 14).

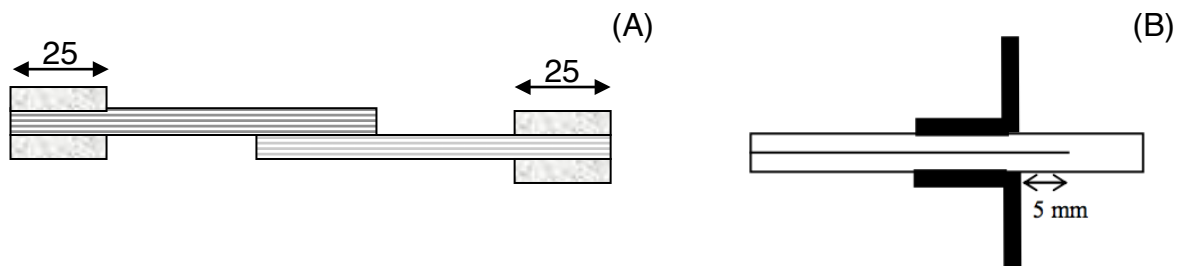


Figura 14. Detalle de la geometría y posición de las chapas en las probetas tipo Z1 (A) y Z2 (B)

- xi. Las chapas se unen a la probeta mediante un adhesivo epoxi bicomponente (Hysol 9466), dejándolo curar durante 60 min a 100°C.

3.10. Nomenclatura probetas de material compuesto

Para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos en los ensayos realizados con las probetas a lo largo de este proyecto se va a explicar a continuación la nomenclatura empleada para su designación. El código que se emplea para la designación de las probetas es el siguiente:

Z-a-b-c-d-e-f

- i. **Z** : Letra empleada para designar las probetas de material compuesto.
- ii. **a** : Valores 1 ó 2. Indica el tipo de probeta (ver apartados 3.8.2 y 3.8.3).
- iii. **b** : Valores 0, 1 ó 2. Indica el número de superficies de preimpregnado sobre las que se ha proyectado disolución.
- iv. **c** : Valores B, C o U. Indica si la disolución empleada en la proyección es D1, D2 ó D3 (ver apartado 3.9, página 24), respectivamente.
- v. **d** y **e**: Valores I o L. Indica si se ha empleado durante la proyección un imán o un láser, respectivamente.
- vi. **f** : Valor n. Indica si la concentración de la dispersión empleada y el tiempo de deposición son superiores a 50 mg/l y 60 min, respectivamente.

4. Resultados y análisis

En la primera fase de este proyecto se ha trabajado en la dispersión de una disolución modelo mediante diferentes técnicas. Cada una de las dispersiones obtenidas han sido caracterizadas para determinar el tamaño y la morfología de las nanopartículas.

Con los resultados de la caracterización de las dispersiones se ha seleccionado la técnica de dispersión que se aplicará a las diferentes disoluciones de nanopartículas.

En la segunda fase se ha procedido a preparar probetas de material compuesto a las que se añade mediante electrospray una disolución previamente dispersada. Estas probetas son caracterizadas mecánica y eléctricamente. Además se caracteriza mediante FESEM la morfología de las nanopartículas tras su deposición sobre el sustrato de las probetas.

4.1. *Caracterización de las dispersiones obtenidas*

En este proyecto se pretende depositar nanopartículas sobre un preimpregnado mediante electrospray, pero previamente es necesario disponer de dispersiones estables.

Con este objetivo se van a utilizar diferentes técnicas de dispersión para determinar cuál es la más adecuada, caracterizando el tamaño y morfología de las nanopartículas¹⁰.

Para ello se va a ensayar con una disolución modelo de isopropanol más 10% de etilenglicol y una concentración de SWNT sin funcionalizar de 11 mg/l. Adicionalmente, para favorecer la estabilidad de las dispersiones, se añade un 0.1% de amoníaco hasta alcanzar un pH básico de 9.

¹⁰ Todas las disoluciones tras ser dispersadas han sido caracterizadas mediante espectroscopía UV/Vis con el objetivo de comprobar la concentración de estas disoluciones. Los resultados obtenidos sirven para verificar la calidad de las dispersiones obtenidas, descartando las disoluciones con concentraciones demasiado bajas, por lo que no se reportan en este proyecto.

4.1.1. Caracterización por DLS: Tamaño de las nanopartículas

Para determinar el tamaño de las nanopartículas obtenidas tras las dispersiones se han caracterizado éstas mediante DLS.

4.1.1.1. USAP

Para la dispersión mediante USAP se han obtenido tres muestras para tiempos de procesado de 3, 6 y 9 minutos. En la Figura 15 se observan los espectros obtenidos para las muestras dispersadas por USAP, y en la Tabla 3 se recoge el tamaño promedio de partícula para dichas muestras.

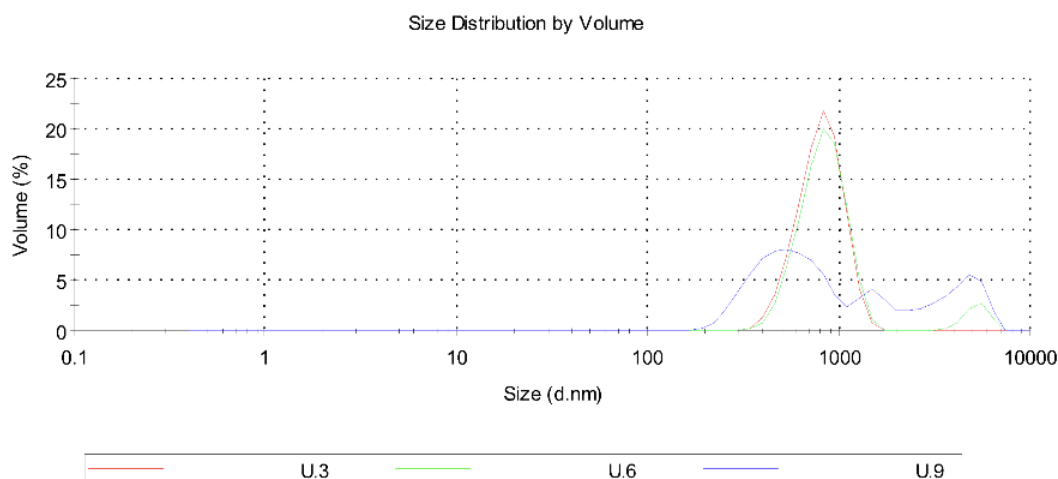


Figura 15. Espectros DLS de muestras procesadas con USAP

La nomenclatura empleada para la designación de las dispersiones es la siguiente:

U-a

- i. **U** : Letra empleada para designar las dispersiones mediante USAP.

ii. **a** : Valores 3, 6 ó 9. Indica el tiempo de sonicación en minutos.

Tiempo	$\bar{d}_{partícula}$
3 min	711 nm
6 min	732 nm
9 min	459 nm

Tabla 3. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con USAP

Para tiempos de procesamiento de 3 y 6 minutos no se aprecia variación en el tamaño de los agregados, mientras que para un tiempo de procesamiento de 9 minutos el tamaño de las nanopartículas se reduce aunque hay una mayor dispersión en el tamaño de éstas.

4.1.1.2. GP

Para la dispersión mediante GP se han obtenido muestras para configuraciones con diámetro de salida de 125 μm y 75 μm , respectivamente, tomándose las muestras a los 5, 10, 15, 20, 25 y 30¹¹ ciclos.

En la Figura 16 se observan los espectros obtenidos para las muestras dispersadas por GP para la configuración de 125 μm , y en la Tabla 4 se recoge el tamaño promedio de partícula para dichas muestras.

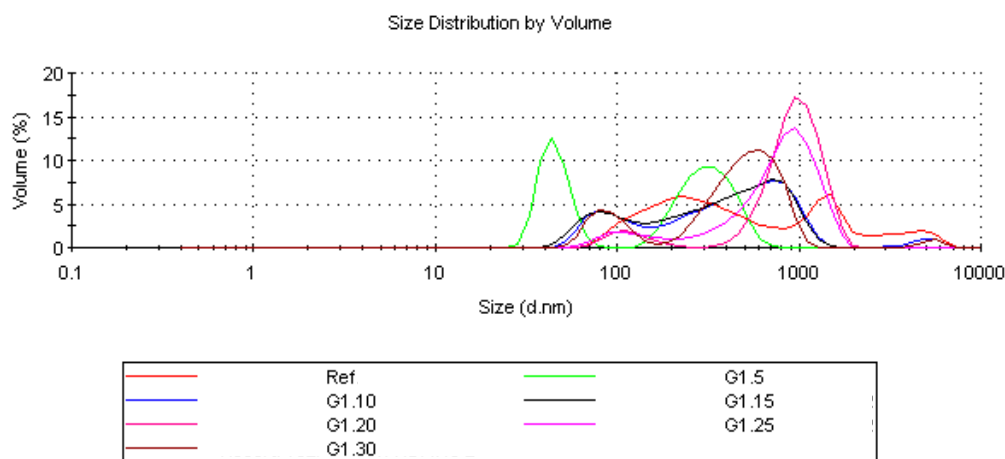


Figura 16. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (125 μm)

La nomenclatura empleada para la designación de las dispersiones es la siguiente:

¹¹ Solamente se ha recogido una muestra a los 30 ciclos para la configuración con diámetro de salida de 125 μm .

G-a-b

La primera muestra, designada mediante las siglas Ref, corresponde a la referencia.

- i. **G** : Letra empleada para designar las dispersiones mediante GP.
- ii. **a** : Valores 1 ó 2. Indica configuraciones con diámetro de salida de 125 μm ó 75 μm , respectivamente.
- iii. **b** : Valores 5, 10, 15, 20, 25 ó 30. Este valor designa los ciclos de procesado a los que ha sido sometida la muestra.

Ciclos	$\overline{d}_{partícula}$
Ref.	1533 nm
5	300 nm
10	800 nm
15	800 nm
20	1000 nm
25	900 nm
30	600 nm

Tabla 4. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con GP (125 μm)

Para poder analizar mejor los resultados se van a ir mostrando los espectros obtenidos de forma progresiva en series de dos muestras frente a la muestra de referencia (ver Figura 17).

El valor obtenido para la muestra G1.5 está muy desviado del resto de valores por lo que se considera erróneo y se descarta para el análisis.

Al comparar los resultados obtenidos de forma progresiva se aprecia que va aumentando el tamaño de las nanopartículas según se incrementa el número de pasadas por el sistema hasta la muestra G1.20, a partir de la cual comienza a disminuir el tamaño de los agregados.

Este resultado se interpreta considerando que los CNT se van alineando y aglomerando en dirección longitudinal por efecto de las fuerzas de cortadura, pero a partir de cierto número de pasadas los agregados formados anteriormente comienzan a disgregarse en otros de menor tamaño

Por tanto, considerando que las fuerzas de cortadura no son lo suficientemente elevadas como para dispersar los agregados iniciales, se va a reducir la sección del conducto de salida del sistema hasta un diámetro de 75 μm con el objetivo de aumentar los esfuerzos cortantes.

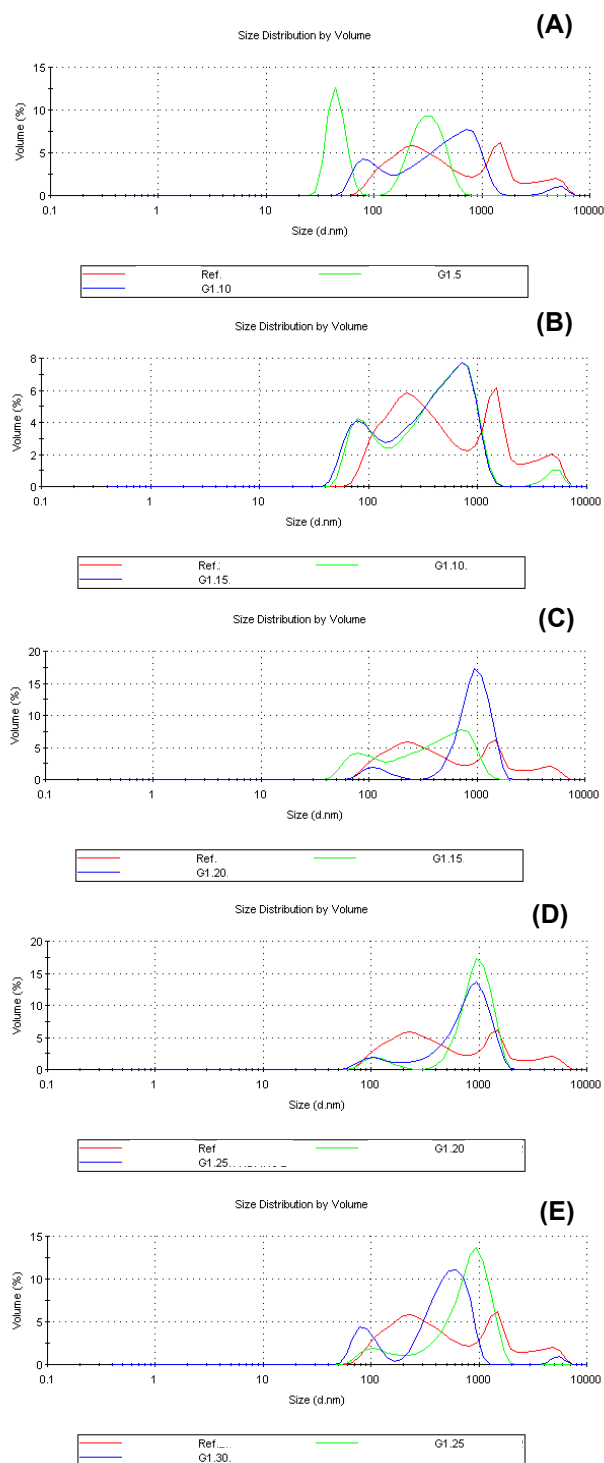


Figura 17. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (125 μm), comparando muestras de dos en dos frente a referencia

Ref-5-10 (A), Ref-10-15 (B), Ref-15-20 (C), Ref-20-25 (D), Ref-25-30 (E)

En la Figura 18 se observan los espectros obtenidos para las muestras dispersadas por GP para la configuración de $75\ \mu\text{m}$, y en la Tabla 5 se recoge el tamaño promedio de partícula para dichas muestras.

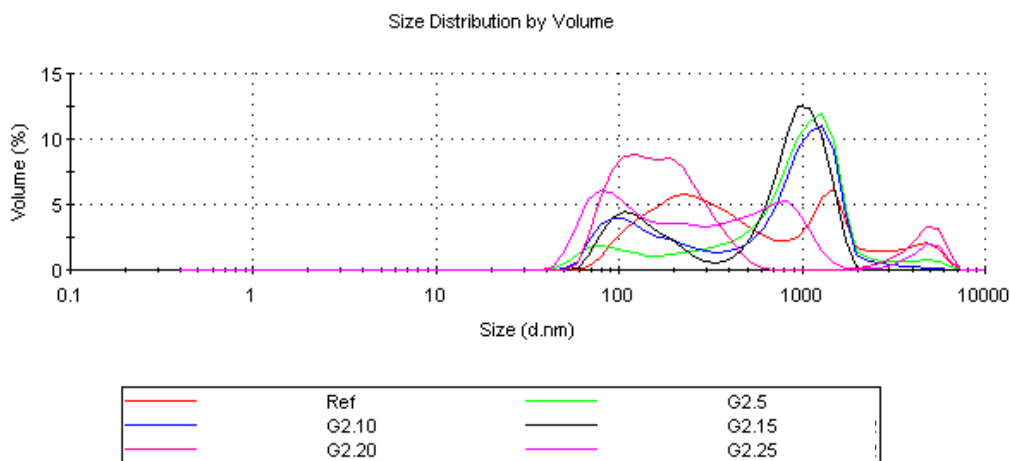


Figura 18. Espectros DLS de muestras procesadas con GP ($75\ \mu\text{m}$)

Ciclos	$\bar{d}_{partícula}$
Ref.	1533 nm
5	1300 nm
10	1300 nm
15	1000 nm
20	250 nm
25	800 nm

Tabla 5. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con GP ($75\ \mu\text{m}$)

Como en el caso anterior, a continuación para poder analizar mejor los resultados se van a ir mostrando los espectros obtenidos de forma progresiva en series de dos muestras frente a la muestra de referencia (ver Figura 19).

El valor obtenido para la muestra G2.20 está muy desviado del resto de valores por lo que se considera erróneo y se descarta para el análisis.

Al comparar los resultados obtenidos de forma progresiva se aprecia que según aumentan el número de ciclos se va consiguiendo una reducción en el tamaño de los agregados.

Por tanto, el aumento en los esfuerzos de cortadura conseguido al disminuir la sección del conducto de salida parece favorecer la disminución en el tamaño de los agregados.

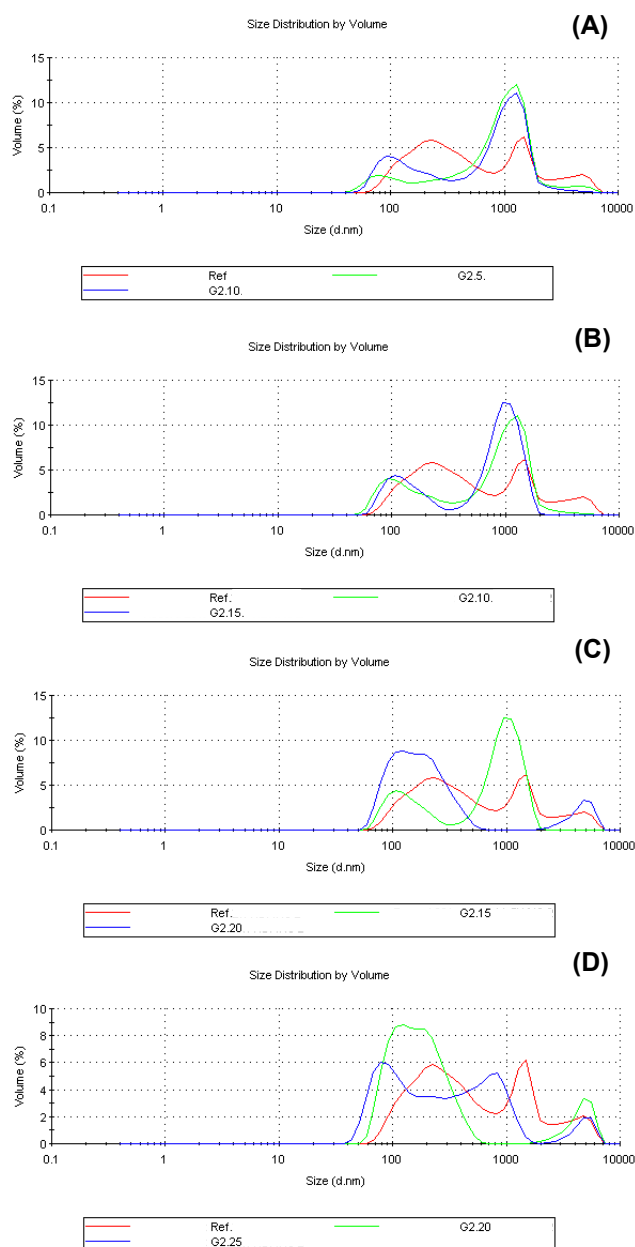


Figura 19. Espectros DLS de muestras procesadas con GP (75 μm), comparando muestras de dos en dos frente a referencia

Ref-5-10 (A), Ref-10-15 (B), Ref-15-20 (C), Ref-20-25 (D)

4.1.1.3. Máquina de dispersión

Para la dispersión mediante máquina de dispersión el proceso se realiza fijando las revoluciones del equipo a 10000 y 20000 rpm, recogiendo muestras a los 5, 10, 15 y 20 minutos. En la Figura 20 se observan los espectros obtenidos para las muestras dispersadas mediante este procedimiento, y en la Tabla 6 se recoge el tamaño promedio de partícula para dichas muestras.

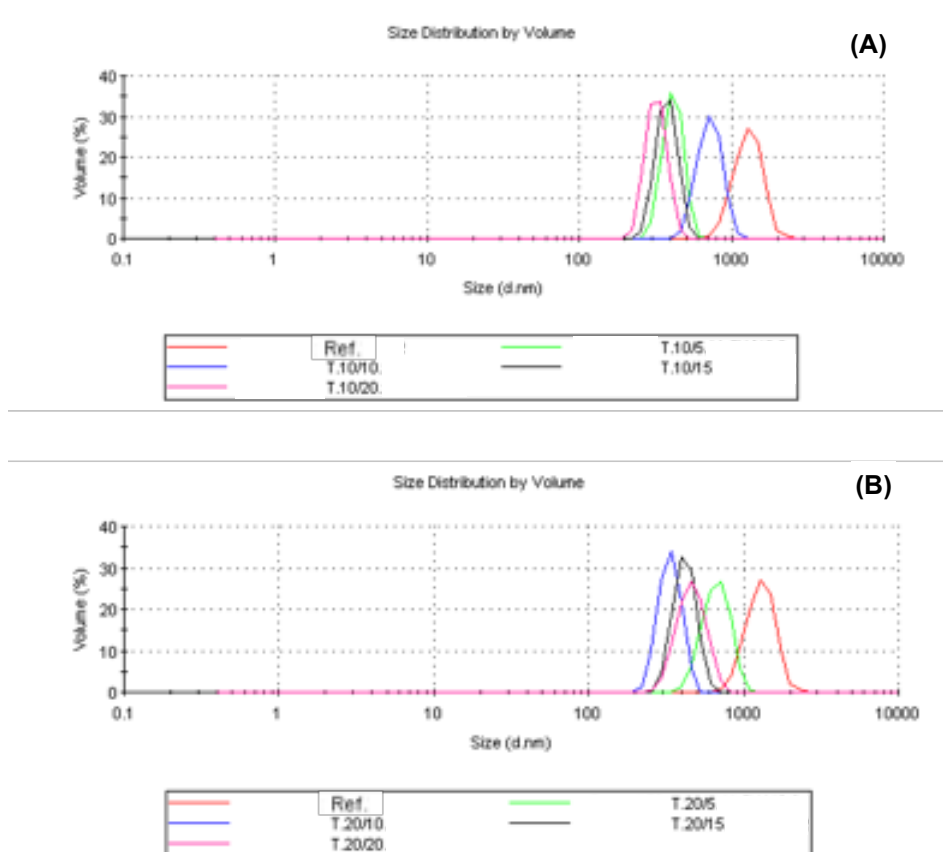


Figura 20. Espectros DLS de muestras procesadas con máquina de dispersión
10000 rpm (A), 20000 rpm (B)

La nomenclatura empleada para la designación de las dispersiones es la siguiente:

T-a-b

La primera muestra, designada mediante las siglas Ref, corresponde a la referencia.

- i. **T** : Letra empleada para designar las muestras procesadas con máquina de dispersión.
- ii. **a** : Valores 10 ó 20. Indica muestras procesadas a 10000 rpm y 20000 rpm, respectivamente.
- iii. **b** : Valores 5, 10, 15 ó 20. Indica el tiempo de procesado en minutos.

Tiempo	$d_{partícula}$ (10000 rpm)	$d_{partícula}$ (20000 rpm)
Ref.	1533 nm	1533 nm
5 min	407.9 nm	626.2 nm
10 min	684.2 nm	331.5 nm
15 min	371 nm	412.4 nm
20 min	317.3 nm	447.4 nm

Tabla 6. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con máquina de dispersión

Para ambas configuraciones de 10000 rpm y 20000 rpm los resultados son similares. En ambos casos se aprecia desde el principio una reducción en el tamaño de los agregados sin aumentar la dispersión de estos. Además, se comprueba que tiempos de procesado por encima de 5 minutos no influyen significativamente en el resultado obtenido. Tampoco parece influir el aumento de la velocidad de procesado a 20000 rpm.

4.1.1.4. Calandra

Para la dispersión mediante calandra el proceso se realiza fijando la distancia entre rodillos al mínimo posible ($5-16 \mu\text{m}$), recogiendo muestras para tiempos de 1, 3, 5 y 10 minutos de procesado. En la Figura 21 se observan los espectros obtenidos para las muestras dispersadas mediante calandra, y en la Tabla 7 se recoge el tamaño promedio de partícula para dichas muestras.

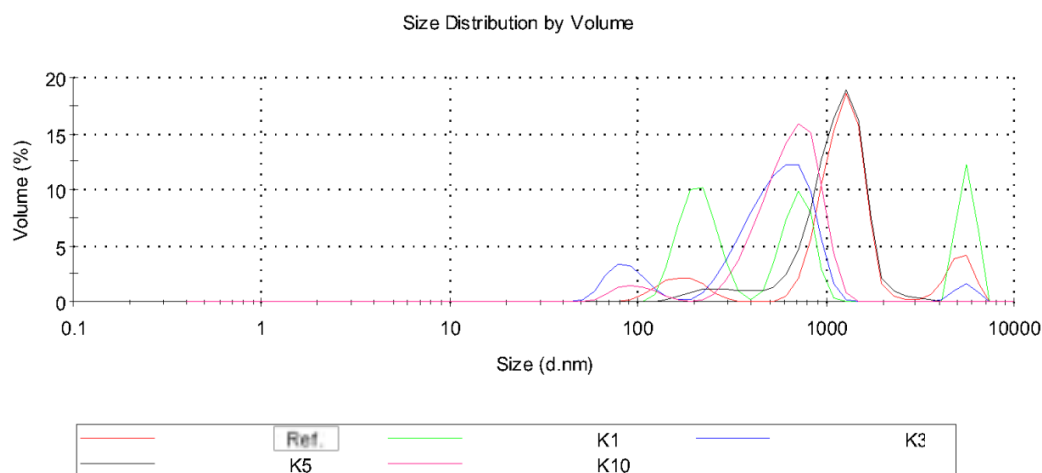


Figura 21. Espectros DLS de muestras procesadas con calandra

La nomenclatura empleada para la designación de las dispersiones es la siguiente:

K-a

La primera muestra, designada mediante las siglas Ref, corresponde a la referencia.

- i. **K** : Letra empleada para designar las muestras procesadas con calandra.
- ii. **a** : Valores 1, 3, 5 ó 10. Indica el tiempo de procesado en minutos.

Tiempo	$\overline{d}_{partícula}$
Ref.	1533 nm
1 min	671 nm
3 min	487 nm
5 min	281 nm
10 min	108 nm

Tabla 7. Tamaño promedio de partícula de muestras procesadas con calandra

En los resultados obtenidos se aprecia una reducción en el tamaño de los agregados de forma significativa y progresiva según se aumenta el tiempo de procesado.

A pesar de que mediante la calandra se han obtenido resultados prometedores es necesario descartar esta técnica de dispersión debido a que no permite el empleo de la disolución original.

Además de la calandra tampoco se va a seguir trabajando con la máquina de dispersión por considerar que aunque permite buenas predispersiones no es capaz de reducir el tamaño de los agregados en mayor medida.

A partir de los resultados obtenidos mediante DLS se decide seguir trabajando con las muestras procesadas con las técnicas de USAP y GP para su caracterización por FESEM, debido a que en ambos casos se observa una disminución progresiva en el tamaño de los agregados de nanopartículas.

4.1.2. Caracterización por FESEM: Morfología

Para determinar la morfología así como verificar el tamaño y la dispersión de las nanopartículas obtenidas se han caracterizado éstas mediante FESEM.

Para las muestras dispersadas mediante USAP se han obtenido micrografías para tiempos de procesamiento de 3, 6 y 9 minutos. En la Figura 22 se puede observar las micrografías obtenidas para las muestras dispersadas por USAP.

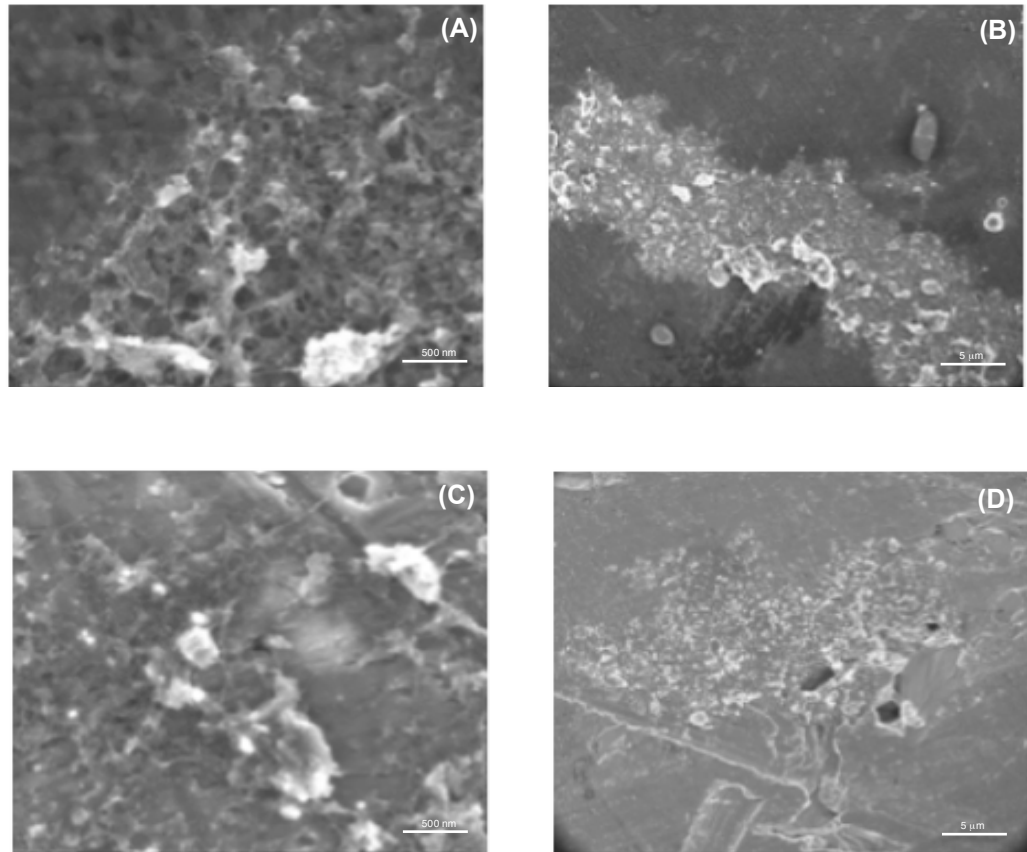


Figura 22. FESEMs de CNT dispersados mediante USAP

3 min (A, B) y 6 min (C, D)

En las imágenes obtenidas para tiempos de procesamiento de 3 y 6 minutos se observan agregados de nanopartículas sin forma definida.

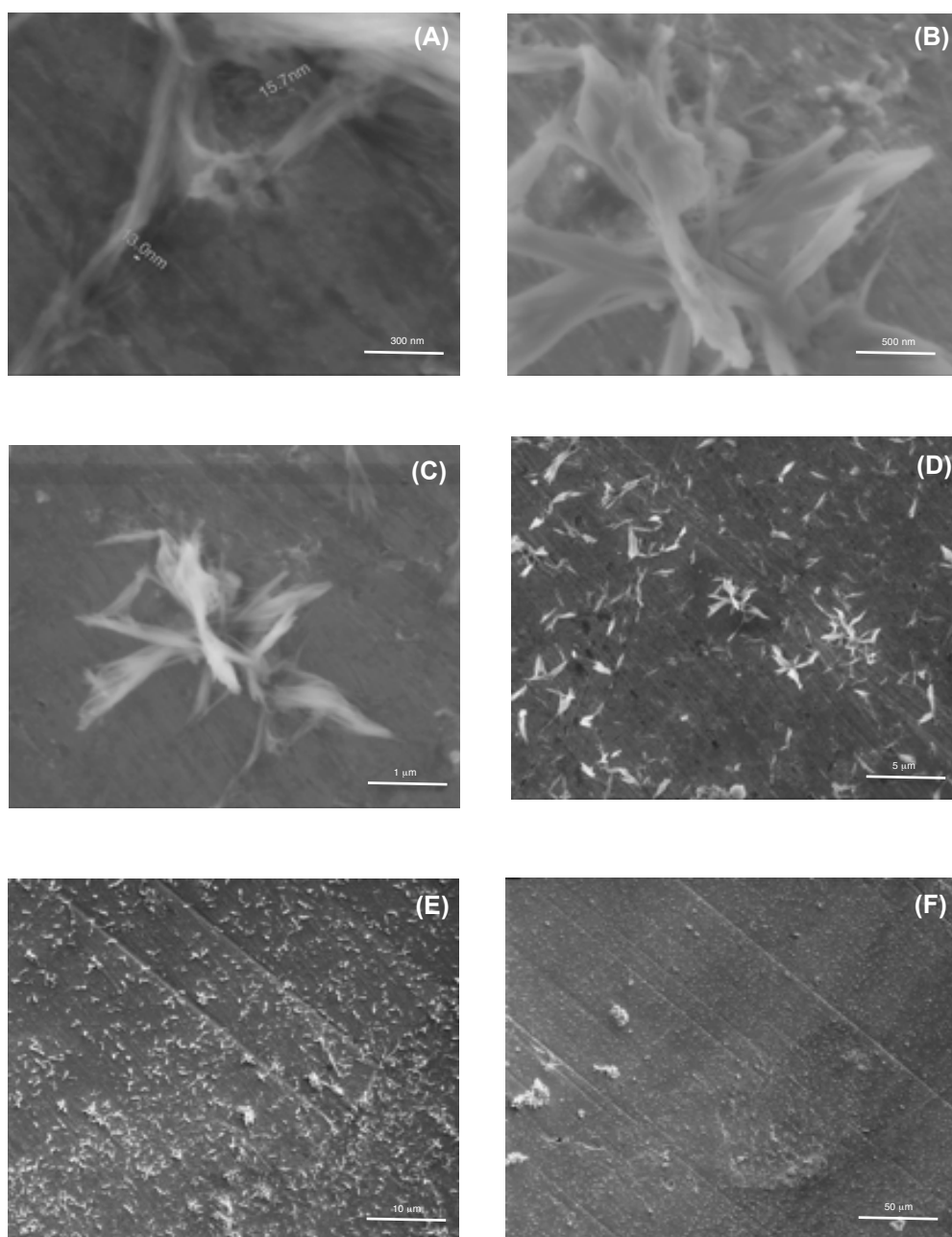


Figura 23. FESEMs de CNT dispersados mediante USAP durante 9 min

Para un tiempo de sonicación de 9 minutos se observan resultados significativos. A pequeña escala (Figura 23 A, B y C), desde por debajo de 1 μm hasta la decena de micras, se observa una estructura aislada formada por agregados de CNT. Estas estructuras se encuentran aisladas, tienen forma de flor y un tamaño de unas 5 μm . Al aumentar la escala (Figura 23 D, E y F) se observa como estas estructuras se distribuyen uniforme y homogéneamente en la muestra.

Se ha comprobado que para tiempos de procesamiento inferiores a los 9 minutos no se obtienen estructuras. Actualmente éstas se consideran de origen desconocido.

Para las muestras dispersadas mediante GP se han obtenido micrografías para configuraciones con diámetro de salida de $125\ \mu\text{m}$ y $75\ \mu\text{m}$, respectivamente, tomándose las muestras a los 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ciclos.

En

la

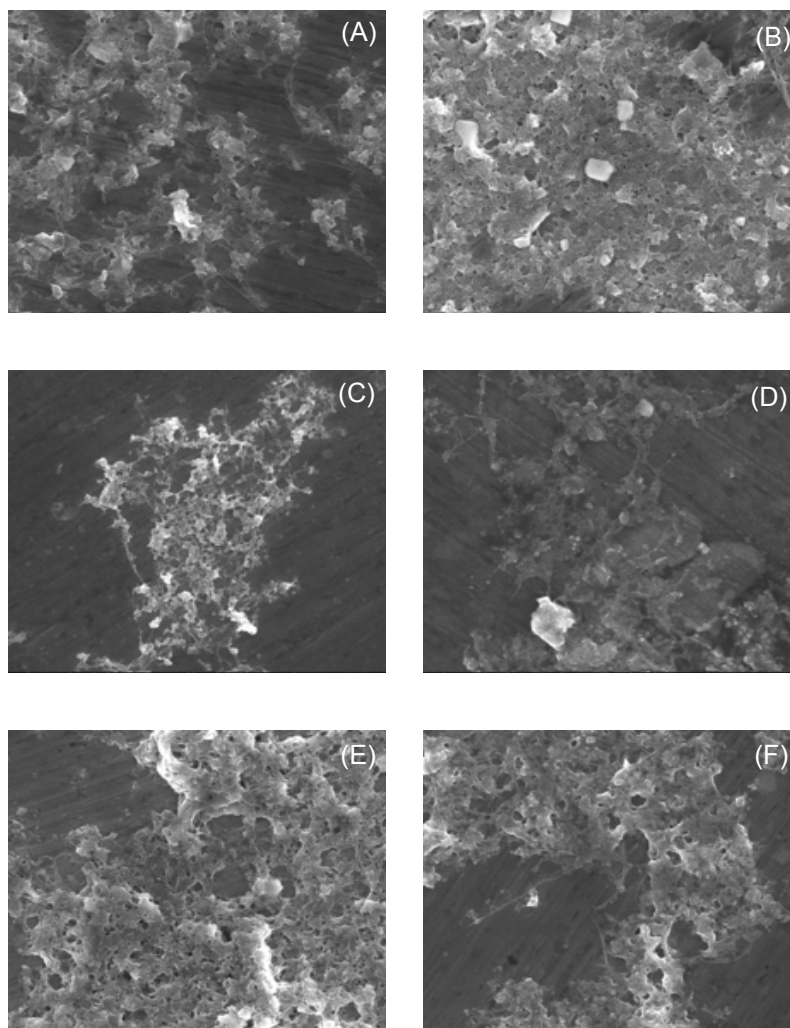


Figura 24 se puede observar las micrografías obtenidas para las muestras dispersadas por GP para la configuración de $125\ \mu\text{m}$.

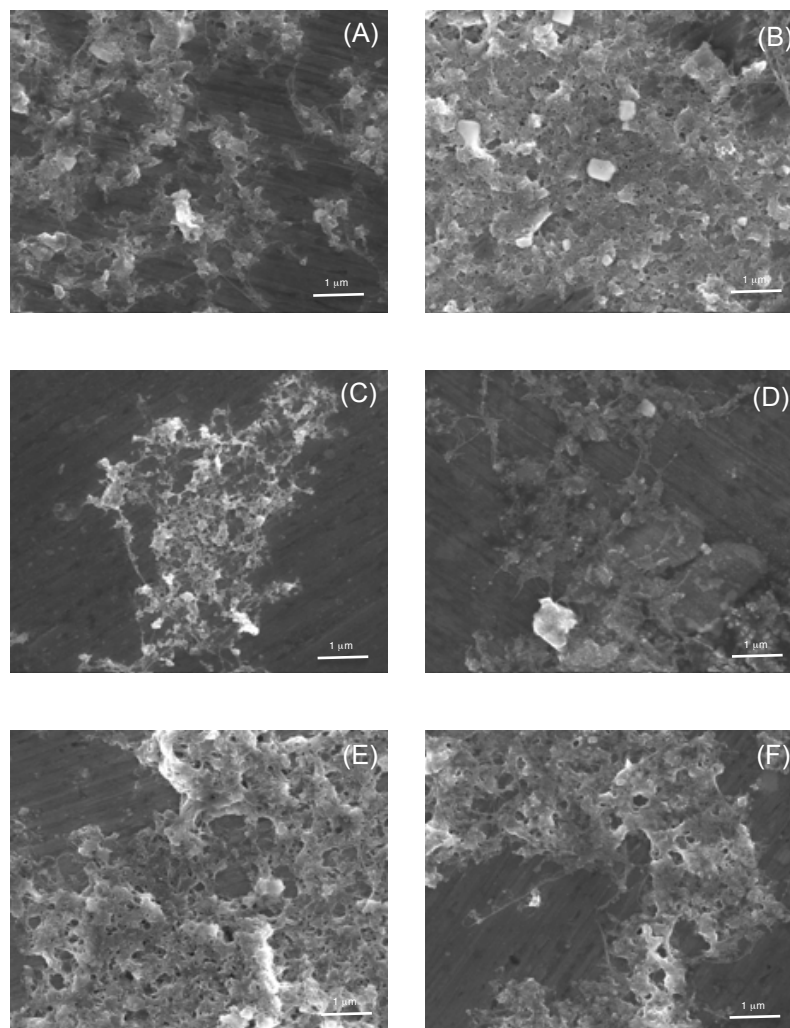


Figura 24. FESEMs de CNT dispersados mediante GP (125 μm)

5 ciclos (A), 10 ciclos (B), 15 ciclos (C), 20 ciclos (D), 25 ciclos (E) y 30 ciclos (F)

En las imágenes obtenidas para una configuración de $125\ \mu\text{m}$ se observan agregados de nanopartículas sin forma definida. Los sucesivos ciclos no parecen afectar a la morfología y distribución de los CNT en la muestra.

En la Figura 25 se puede observar las micrografías obtenidas para las muestras dispersadas por GP para la configuración de $75\ \mu\text{m}$.

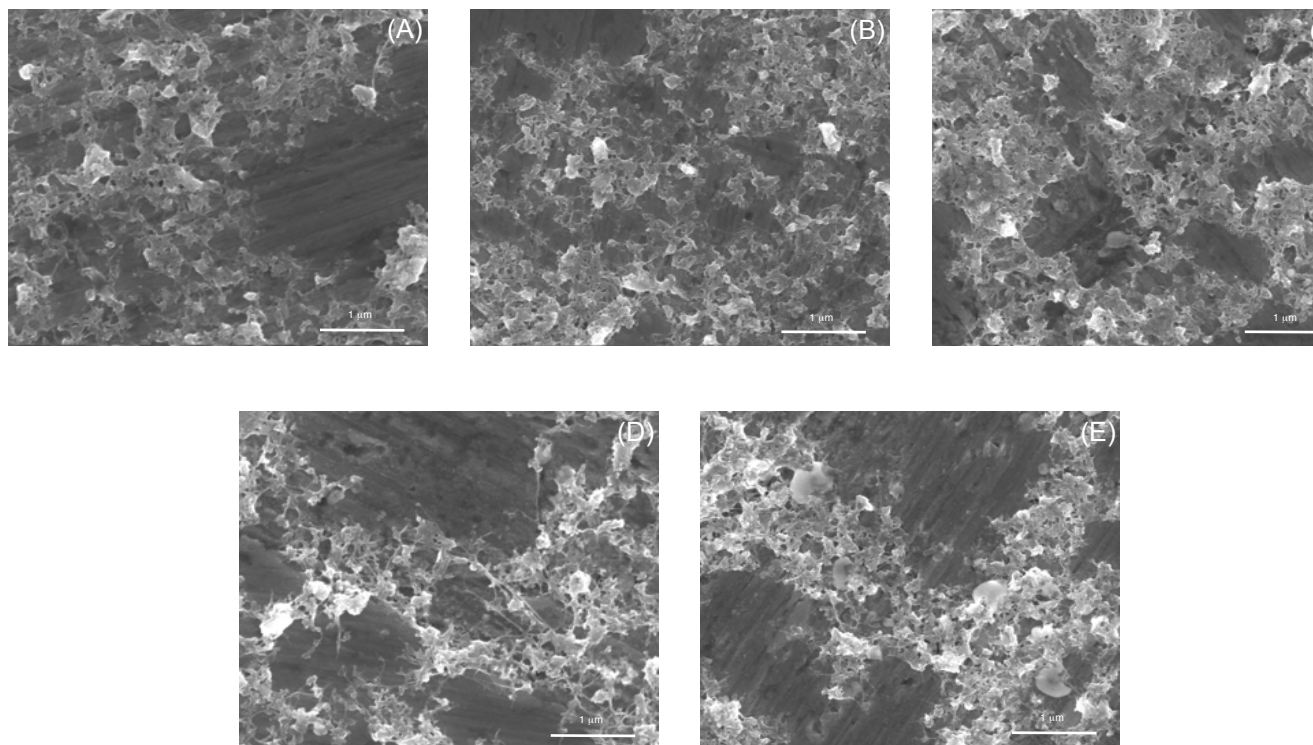


Figura 25. FESEMs de CNT dispersados mediante GP ($75\ \mu\text{m}$)

5 ciclos (A), 10 ciclos (B), 15 ciclos (C), 20 ciclos (D) y 25 ciclos (E)

En las imágenes obtenidas para una configuración de $75\ \mu\text{m}$ se continúan observando agregados de nanopartículas sin forma definida. Los sucesivos ciclos siguen sin afectar a la morfología y distribución de los CNT en la muestra.

Analizando en conjunto los resultados obtenidos mediante DLS y FESEM, a partir de la disminución de tamaño de nanopartícula reportada por DLS y la morfología y distribución de las nanopartículas observadas por FESEM, se decide seleccionar la técnica de USAP como la mejor opción para procesar las muestras para su dispersión previamente a su proyección sobre la superficie del preimpregnado.

4.2. Caracterización de los materiales compuestos

Tras seleccionar los USAP como la técnica a emplear en la preparación de las dispersiones, se procede a partir de las dispersiones de las disoluciones a depositarlas mediante electrospray sobre preimpregnados unidireccionales.

Con los preimpregnados se fabrican probetas para caracterizar las propiedades mecánicas y eléctricas, así como la morfología de las nanopartículas tras su deposición sobre el sustrato.

4.2.1. Caracterización por FESEM: Morfología

En la Figura 26 se puede observar las micrografías obtenidas para las muestras correspondientes a las tres disoluciones proyectadas sobre preimpregnado (ver apartado 3.9).

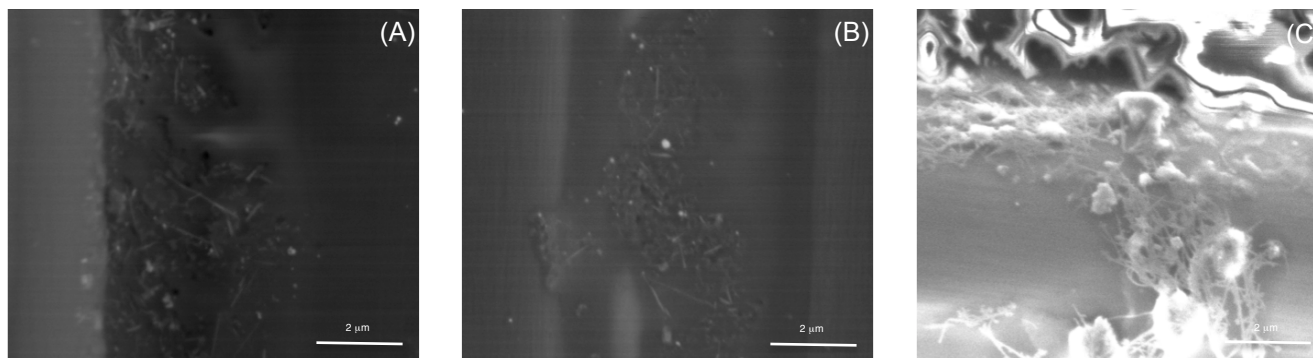


Figura 26. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado

Disolución D1 (A), D2 (B) y D3 (C)

En primer lugar se puede apreciar directamente al comparar la disolución D3 frente a las otras dos que ésta presenta una mayor concentración de CNT, tal y como es de esperar.

En ninguna de las disoluciones proyectadas sobre preimpregnado se han conseguido resultados similares a los reportados en la Figura 23. Los CNT continúan sin estar dispersados homogéneamente. Es posible que durante el proceso de electrospray se hayan vuelto a producir agregados.

En las disoluciones D1 y D2 no ha sido posible localizar CNT sobre las fibras. Solamente se han encontrado CNT en la resina situada en el espacio entre fibras. Esto podría deberse a una débil interacción entre los CNT y las fibras.

Por el contrario, en la disolución D3 se han localizado CNT sobre las fibras. Esta observación hace pensar que el tratamiento superficial aplicado a los CNT da lugar a una mejor interacción intermolecular entre los CNT y las fibras de carbono. En contraste con la conseguida con la funcionalización comercial de los CNT presentes en la disolución D1.

Debido a que los mejores resultados se han conseguido para la disolución D3, se ha decidido estudiar para esta disolución en primer lugar el efecto de aplicar un campo magnético. En segundo lugar se va a estudiar el efecto de aplicar en conjunto un campo magnético y un láser sobre la disolución proyectada.

A continuación se estudia el efecto de aplicar un campo magnético mediante un imán sobre la disolución proyectada. Se hace uso de un imán permanente de neodimio, con una intensidad de campo de 230 mT. En la Figura 27 se puede observar las micrografías obtenidas en las que se compara una proyección sin imán y otra con imán.

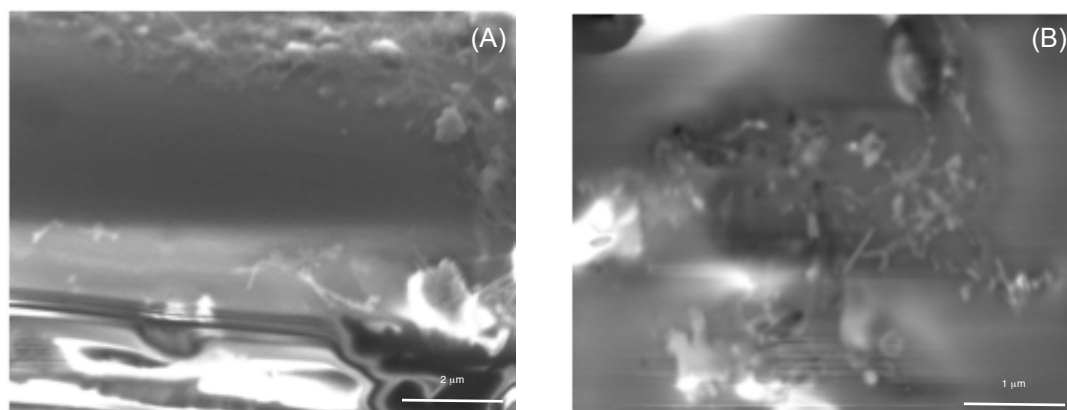


Figura 27. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado. Estudio efecto imán

Disolución D3 sin imán (A) y con imán (B)

Al analizar las micrografías se observa como la proyección de los CNT bajo el efecto de un campo magnético de 230 mT favorece la penetración de estos en la resina. En principio esto es debido a la naturaleza magnética de las impurezas del catalizador, constituidas a base de hierro, las cuales se encuentran adheridas a la superficie de los CNT. Por este motivo se produce una interacción con el campo magnético externo que ocasiona la aceleración de las nanopartículas, dando lugar a una mejor penetración de las nanopartículas en la resina.

Posteriormente se estudia el efecto de utilizar en conjunto un imán y un láser sobre la disolución proyectada. En la Figura 28 se puede observar las micrografías obtenidas en las que se compara una proyección de la disolución D3, con imán y con imán más láser.

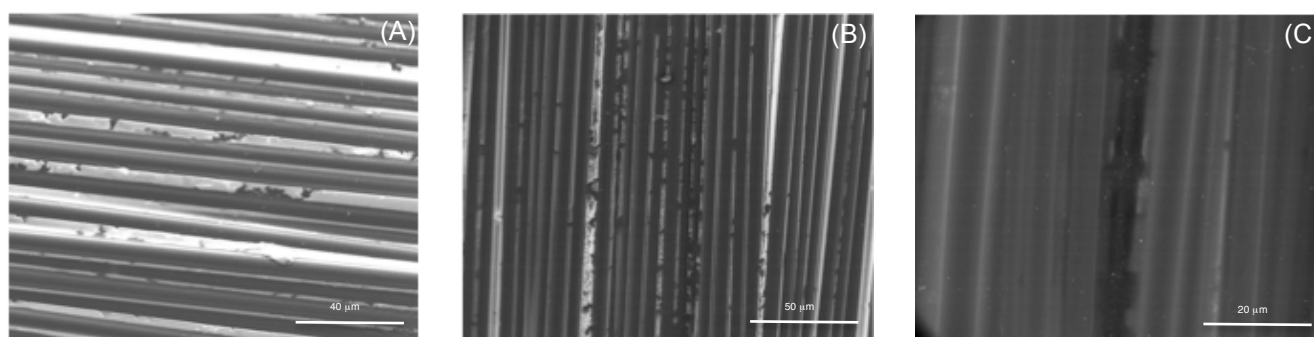


Figura 28. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado. Estudio efecto láser

Disolución D3 (A), con imán (B) y con imán más láser (C)

Analizando los resultados se concluye que al aplicar un láser la superficie de las fibras presenta un aspecto más homogéneo y sin rugosidad. Esto podría deberse a que en ausencia del láser, el disolvente alcanza el preimpregnado disolviendo parte del recubrimiento de la fibra.

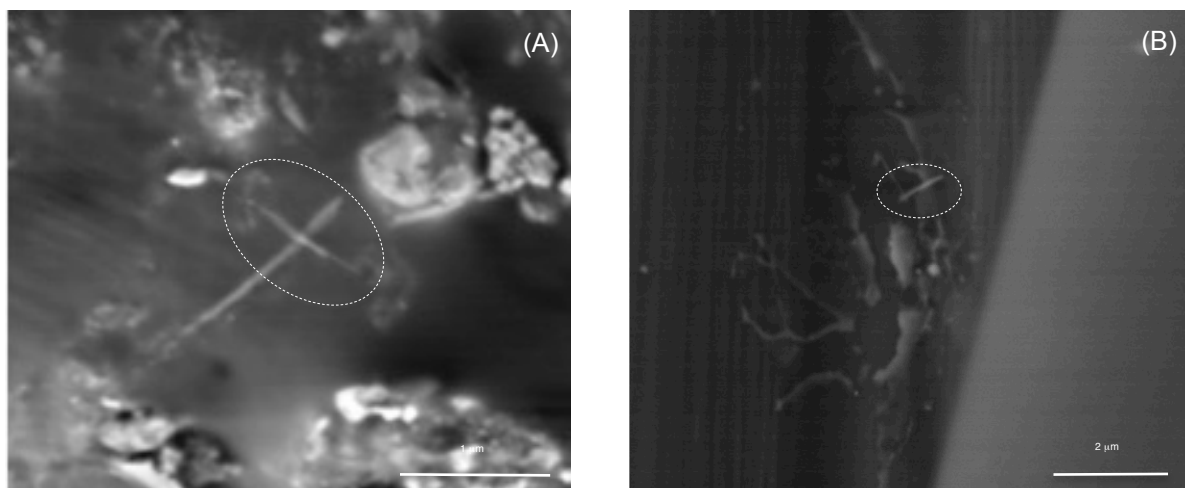


Figura 29. FESEMs de disoluciones proyectadas sobre preimpregnado.

Disolución D3 con imán más láser. Detalle CNT anclados en la resina

En la Figura 29 se observan CNT anclados en la resina. Señalar que este es uno de los principales objetivos de este proyecto, debido a que es de esperar que si se consigue una buena penetración y anclaje de los CNT en la resina, las propiedades mecánicas y eléctricas deberían de mejorar significativamente.

4.2.2. *Caracterización mecánica: Ensayo tracción de uniones adhesivas a solape simple*

Con las probetas Z1 se ha determinado la resistencia a cizalladura por tracción de juntas pegadas según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 1465.

Esta propiedad es relativamente sencilla de medir en probetas de cierto espesor. Sin embargo, en probetas tan delgadas como las preparadas en este proyecto (300 μm aproximadamente), es muy difícil conseguir un estado tensional de cizalla homogéneo.

Las probetas tienden a torsionar durante la aplicación de carga y aparece fractura en orientación paralela a las fibras y en secciones alejadas del solape.

Para compensar este fenómeno es necesario realizar un número de ensayos suficientemente elevado descartando todas aquellas probetas que no rompan adecuadamente. Sin embargo, esta aproximación no es viable porque el tiempo necesario para la electropulverización sería excesivo.

En su lugar se ha decidido realizar un mínimo de cuatro ensayos por tipo de probeta y seleccionar los valores máximos de fuerza, desplazamiento y tenacidad.

Aunque este método no permite determinar los valores verdaderos de la resistencia a cizalladura, si permite averiguar si la presencia de CNT entre las láminas de preimpregnado tiene efectos positivos o no en el comportamiento mecánico, que es el principal objetivo de este proyecto.

En la Figura 30 se muestran los valores relativos de desplazamiento, fuerza y tenacidad, referidos al valor obtenido para la referencia, en forma de diagramas de barras.

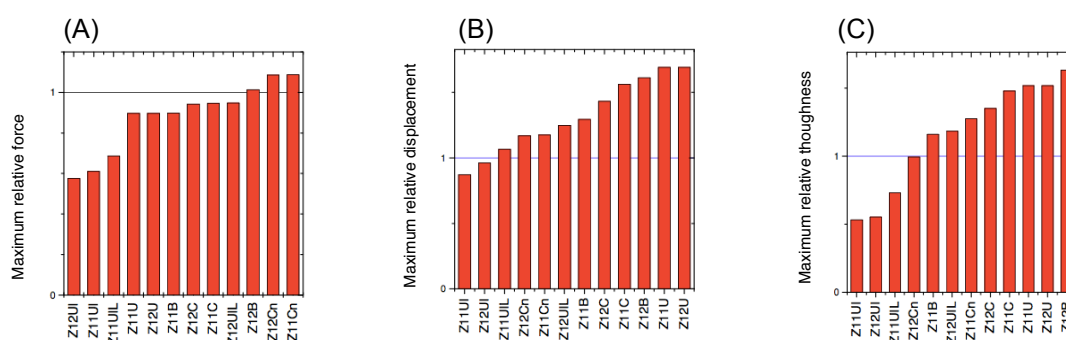


Figura 30. Diagramas de barras de los valores relativos de fuerza (A), desplazamiento (B) y tenacidad (C)

Del análisis de estos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. Los nanotubos de carbono electropulverizados no aumentan la resistencia a la cizalladura a no ser que la concentración de la dispersión empleada y el tiempo de deposición sean superiores a 50 mg/L y 60 min, respectivamente (Probetas Z11Cn y Z12Cn).
- ii. Los nanotubos aumentan mucho la ductilidad de las uniones y, en consecuencia, la tenacidad de las uniones adhesivas. El máximo aumento, del orden del 50 %, se consigue con nanotubos Shenzhen tratados superficialmente y proyectados en una o en dos caras (Probetas Z11U y Z12U), y con los nanotubos Nanocyl proyectados en las dos caras (Probeta Z12B). Parece, por tanto, que es importante tratar superficialmente a los nanotubos.

- iii. La presencia de un campo magnético para reforzar la penetración de los nanotubos en la resina empeora claramente tanto la resistencia como la tenacidad de las uniones adhesivas (Probetas Z11UI y Z12UI).
- iv. Aunque no se muestran los correspondientes resultados, se comprobó que la resistencia a la cizalladura de las referencias preparadas sin ningún tratamiento o con un tratamiento de electropulverización de disolvente en presencia del láser es la misma. Ésta se sitúa alrededor de 419 ± 45 kN/m.

Analizando estos datos se observa que la mayor resistencia se obtiene cuando una alta concentración de CNT se encuentran en contacto directamente con las fibras del preimpregnado, en oposición a los preimpregnados pulverizados en presencia de láser donde las fibras se encuentran cubiertas de resina. Esto podría deberse a que la interacción CNT-fibra de carbono mejora la resistencia de las probetas.

También es conveniente señalar que las probetas con mayor concentración de CNT presentan menores resultados de tenacidad que las probetas que han sido proyectadas con CNT modificados superficialmente. Este resultado indica que se debe evitar proyectar los preimpregnados con un exceso de CNT si no se quiere fragilizar las probetas.

4.2.3. Caracterización mecánica: Ensayo tenacidad a fractura interlaminar

En vista de los resultados anteriores parece conveniente medir la energía de fractura interlaminar de las probetas. Para ello se emplearon las probetas Z2 haciendo uso del procedimiento descrito en la norma ASTM D 5528-01.

Debido a las particularidades de las probetas no es posible medir durante el ensayo el avance de la grieta. Por este motivo es necesario emplear el método MTB (Modified Beam Theory) para poder obtener el valor de tenacidad a fractura. Este método no implica medir la distancia de propagación de la fisura, en su lugar se mide el valor de la fuerza aplicada durante el ensayo y se recoge el valor de la fuerza en el momento en el que se produce la delaminación total de la probeta ($a = 12.5$ mm, longitud de la zona adherida), denominada también como propagación catastrófica de la fisura.

En la Figura 31 se muestran los valores obtenidos de tenacidad a fractura interlaminar, G_{IC} .

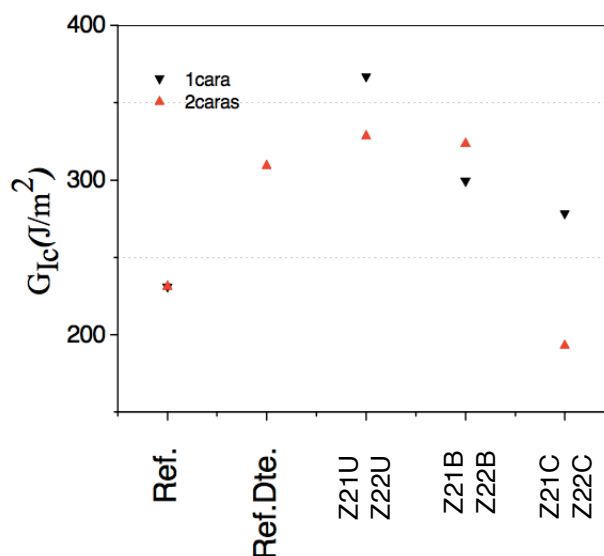


Figura 31. Resultados ensayo tenacidad a fractura interlaminar

Las muestras designadas con las siglas Ref y Ref-Dte, corresponden a la referencia sin proyección de disolución y a la referencia con proyección de disolución sin CNT en presencia de láser, respectivamente. Recordar que en el apartado 3.10 se describen los detalles de la nomenclatura empleada para designar a las probetas.

Del análisis de estos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. Que el valor de G_{IC} correspondiente a la referencia con y sin disolvente difiera, en contraposición a lo reportado en el ensayo anterior, puede indicar la presencia de disolvente residual. A pesar de emplear un láser para favorecer la evaporación del disolvente, éste estaría alcanzando la superficie del preimpregnado produciendo un aumento de la plasticidad en la resina.
- ii. El empleo de CNT modificados superficialmente parece mejorar los valores obtenidos de G_{IC} . Este resultado indica que el tratamiento superficial de los CNT mejora la interacción de estos con el preimpregnado, dificultando la propagación de la fisura.

4.2.4. Caracterización eléctrica: Ensayo conductividad eléctrica en corriente directa (DC)

Para determinar la conductividad eléctrica volumétrica (γ_v) en DC a través de una unión adhesiva en un material compuesto se ha aplicado el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4496-04. En la Figura 32 se observan los resultados obtenidos en el ensayo de las probetas tipo Z2.

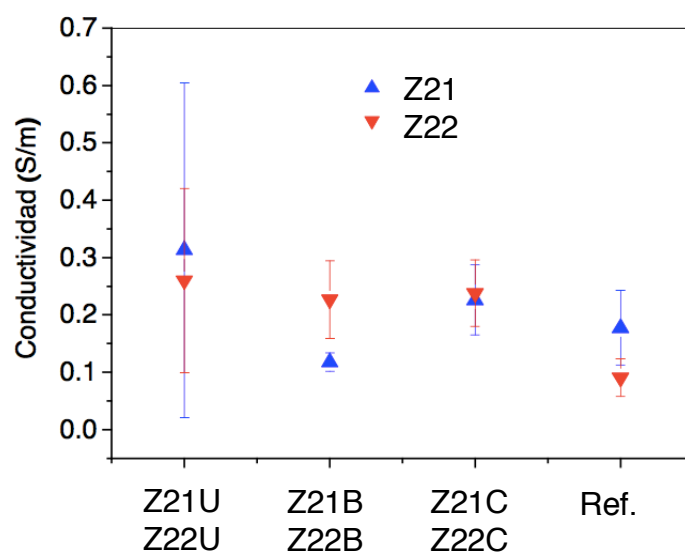


Figura 32. Resultados ensayo conductividad eléctrica en DC para probetas tipo Z2

Se observa que la presencia de nanotubos sea cual sea su naturaleza aumenta, aunque no de forma significativa, la conductividad eléctrica volumétrica. Parece que los CNT modificados superficialmente son los que presentan una mayor conductividad, siendo posiblemente necesario aumentar la concentración de CNT para poder obtener resultados más significativos.

Aunque también hay que tener en cuenta que no se observa una variación significativa en los resultados obtenidos por el hecho de depositar CNT en una o en las dos caras. Esto podría indicar que no solamente se precisa de un aumento en la concentración de CNT para mejorar la conductividad eléctrica.

El procedimiento de medida de la conductividad en las probetas Z1 fue diferente pues con esta geometría se pudo medir con dos y con cuatro puntas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 33.

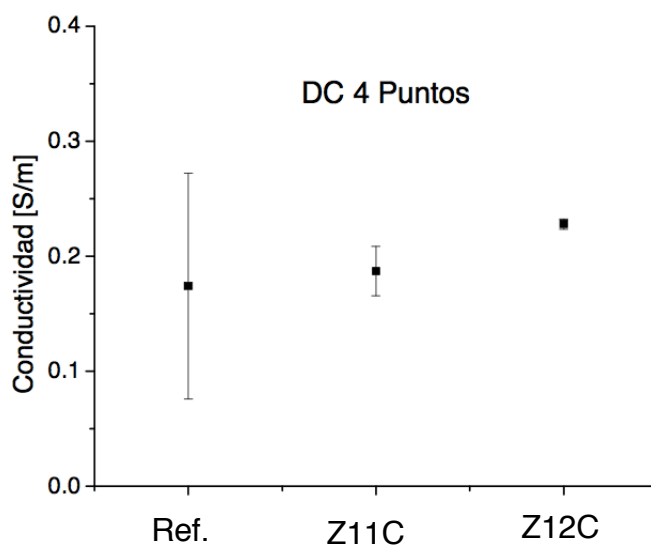


Figura 33. Resultados ensayo conductividad eléctrica en DC para probetas tipo Z1

Los resultados obtenidos midiendo las probetas Z1 con una configuración de 4 puntas fueron muy similares a los obtenidos para las probetas Z2. Por tanto, se observa que no influye la técnica de medida en los valores medidos.

Analizando en conjunto los resultados obtenidos parece que el escaso aumento en la conductividad eléctrica pueda deberse a que los CNT depositados sobre el preimpregnado no se encuentran bien dispersados. Siendo la conductividad medida, la correspondiente a las fibras de carbono del preimpregnado y no a los nanotubos de carbono.

5. Conclusiones

El objetivo de este proyecto ha sido explorar la posibilidad de proyectar nanotubos de carbono, previamente dispersados en una disolución, sobre un preimpregnado (material compuesto de matriz epoxi y fibra de carbono unidireccional) mediante electrospray, con el fin de aumentar las propiedades mecánicas y eléctricas en la interfase de los materiales compuestos.

En la parte referente a la dispersión se ha intentado emplear un sistema novedoso consistente en aplicar elevados esfuerzos de cortadura mediante un generador de presión. Pero finalmente debido a que los resultados no han sido aceptables se ha tenido que recurrir a una técnica ampliamente conocida y reportada como son los USAP.

A pesar de que tras la caracterización de las dispersiones mediante USAP se han reportado buenos resultados. Posteriormente tras la electrodeposición y nueva caracterización morfológica de estas dispersiones no se han continuado encontrando los resultados anteriores. Esto hace pensar que la técnica de electrospray puede estar afectando negativamente a la dispersión de los CNT en la disolución.

Adicionalmente los resultados reportados tras la caracterización mecánica y eléctrica no muestran que la adición de CNT mejore significativamente estas propiedades. Aunque en algunos aspectos se han obtenido buenos resultados, como la mejora de la resistencia y la tenacidad a fractura de las uniones solapadas. En general no han sido todo lo positivos que se podría haber esperado en un principio, pudiendo deberse a un problema inherente a la propia técnica de electrospray o bien podría estar relacionado con la elevada dispersión en los resultados obtenidos. Recordemos que posiblemente esto se deba a que no se hayan podido hacer los ensayos con probetas bajo las condiciones marcadas en las normas.

En lo referente a la técnica de electrospray parece que la presencia del campo magnético podría afectar positivamente a la orientación de los CNT, recordar que se encontraron CNT anclados en la resina. Es posible que para conseguir mejores resultados sea necesario aumentar la intensidad del campo magnético o bien modificar el propio nanotubo de carbono para que sea más sensible al comportamiento magnético.

Además, en la técnica de electrospray tampoco el empleo de un láser parece afectar de forma significativa en las propiedades mecánicas y eléctricas. A pesar de que durante la caracterización morfológica si que se reportó que al emplear un láser las fibras de carbono se encontraban cubiertas con mayor cantidad de resina.

6. Trabajo futuro

Pensando en seguir profundizando en la consecución de los objetivos de este proyecto se proponen las siguientes líneas de trabajo futuro:

- i. Realizar dispersiones mediante el generador de presión empleando tubos con una sección de salida de $25\ \mu\text{m}$. Con este cambio se espera conseguir un significativo aumento en los esfuerzos de cortadura que favorezcan los procesos de dispersión en los CNT.
- ii. Preparar probetas con las condiciones geométricas indicadas en la norma para poder comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura. Reduciendo así mismo la elevada variación en los resultados obtenidos.
- iii. Profundizar en la comprensión de los fundamentos de la técnica de electrospray para analizar cómo afecta la deposición de los CNT a la estabilidad de la disolución previamente dispersada.

7. Presupuesto

Este proyecto consiste en la mejora de las propiedades mecánicas y eléctricas en la interfase de los materiales compuestos. Para ello es necesario la preparación y caracterización de dispersiones de CNT en disolución. Posteriormente estas disoluciones se depositan mediante electrospray sobre un preimpregnado. Preparándose probetas para caracterizarlas mecánica y eléctricamente.

Para alcanzar este objetivo se han establecido una serie de fases y subfases. En primer lugar se procede con la selección de los materiales a emplear y se modifican superficialmente algunos de los CNT. Se ajustan los parámetros del dispositivo de electrospray y se seleccionan los disolventes para la preparación de las dispersiones. Se preparan dispersiones de CNT mediante diversas técnicas y se caracterizan, realizando con estos resultados un protocolo para la preparación de dispersiones. A continuación se procede mediante electrospray a depositar sobre preimpregnados las dispersiones de CNT. Con estos preimpregnados se preparan probetas de material compuesto y se caracterizan mecánica y eléctricamente. Por último se analizan los resultados para poder extraer conclusiones de este proyecto y establecer líneas de trabajo futuro.

Todas estas fases y subfases se muestran en un diagrama de Gantt a continuación (ver Figura 34).

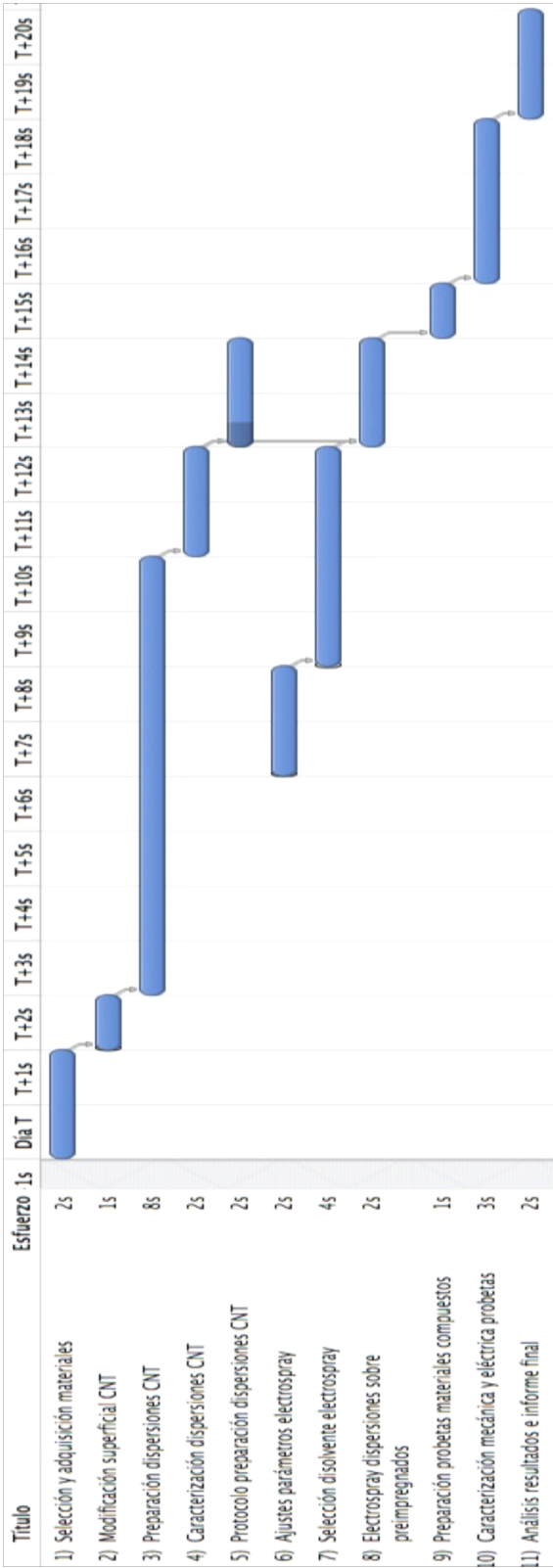


Figura 34. Diagrama de Gantt

Los costes totales en que se ha incurrido durante la ejecución de este proyecto se exponen en la Tabla 8.

Concepto	Costes (€)
Costes Personal	37.228,46
Costes Ejecución	18.853,50
Total Costes Realizados	56.081,96

Tabla 8. Total Costes Proyecto

Adicionalmente se realiza un desglose de los costes (ver Tabla 9). Señalar que los gastos de personal son los correspondientes a dos equipos formados por tres personas cada uno. Un equipo forma parte de la Universidad Carlos III de Madrid mientras que el otro pertenece a la Universidad de Málaga. En lo correspondiente al equipamiento, se ha adquirido un multímetro digital (4.847,00 €) y una estufa de vacío (4.855,50 €).

Concepto	Costes (€)
Personal	37.228,46
Equipamiento	9.702,5
Material Fungible	5.236,48
Viajes y Dietas	2.138,09
Varios	1.776,43
Total Costes Realizados	56.081,96

Tabla 9. Desglose Total Costes Proyecto

El presupuesto total de este proyecto asciende a la cantidad de 56.081,96€.

Leganés a 17 de Junio de 2016

El ingeniero proyectista

Fdo. Sergio Cuadrado Rubio

8. Glosario

En este glosario se van a recopilar las abreviaturas utilizadas a lo largo del documento.

CNT	Nanotubos de carbono
DC	Corriente directa
DCB	Doble viga en voladizo
DLS	Dispersión dinámica de luz
EHDA	Atomización electrohidrodinámica
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de efecto campo
GP	Generador de presión
MTB	Modified Beam Theory
MWNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NTP	Shenzhen Nanotech Port
SWNT	Nanotubos de carbono de pared simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
US	Ultrasonidos
USAP	Ultrasonidos de alta potencia
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

9. Bibliografía

- [1] Thostenson, E., Ren, Z., & Chou, T.-W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* (61), 1899-1912.
- [2] Coleman, J., Cadek, M., Ryan, K., Fonseca, A., Nagy, J., Blau, W., y otros. (2006). Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling. *Polymer* (47), 8556-8561.
- [3] Coleman, J., Khan, U., Blau, W., & Gun'ko, Y. (2006). Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon* (44), 1624-1652.
- [4] Bauhofer, W., & Kovacs, J. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* (69), 1486-1498.
- [5] Chang, L., Friedrich, K., Ye, L., & Toro, P. (2009). Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Journal of Materials Science* (44), 4003-4012.
- [6] Yaglioglu, O., Martens, R., Hart, A., & Slocum, A. (2008). Conductive Carbon Nanotube Composite Microprobes. *Advanced Materials* (20), 357-362.
- [7] Cebeci, H., Guzman de Villoria, R., Hart, A., & Wardle, B. (2009). Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology. *Composites Science and Technology* (69), 2649-2666.
- [8] Martín 2013: Martín, O., Gutierrez, H.R., Maroto-Valiente, A., Terrones, M., T. Blanco, T., Baselga, J. (2013). An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage to their sidewalls. *Materials Chemistry and Physics* (140), 499-507.
- [9] Grace, J., & Marijnissen, J. (1994). A Review of Liquid Atomization by Electrical Means. *J. Aerosol Sci.* (25), 1005-1019.
- [10] Horning, D., & Hendricks, C. (1979). Study of an Electrically Driven Jet. *J. Appl. Phys.* (50), 2614-2617.

- [11] Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* , 280 (1382), 383-397.
- [12] Fernández de la Mora, J., & Loscertale, I. (1994). The Current Emitted by Highly Conducting Taylor Cones. *J. Fluid Mech.* (260), 155-184.
- [13] Weast, R. (1985). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- [14] Norma UNE-EN 1465. Determinación de la resistencia a la cizalladura por tracción de juntas pegadas de sustratos rígidos.
- [15] Norma ASTM D 5528-01. Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites.
- [16] Norma ASTM D 257-99. Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials.
- [17] Norma ASTM D 4496-04. Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials.